EDUARDO NORBERTO CODARO
HELOISA ANDRÉA ACCIARI
QUÍMICA GERAL
PERGUNTAS FREQUENTES E SUAS RESPOSTAS
Atena Editora
Ano 2024
2ª EDIÇÃO

EDUARDO NORBERTO CODARO
HELOISA ANDRÉA ACCIARI

QUÍMICA GERAL

PERGUNTAS FREQUENTES E SUAS RESPOSTAS

Atena Editora
Ano 2024

2ª EDIÇÃO

Editora chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Editora executiva
Natalia Oliveira
Assistente editorial
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto gráfico
Ellen Andressa Kubisty
Luiza Alves Batista
Nataly Evilin Gayde
Thamires Camili Gayde
Imagens da capa
iStock
Edição de arte
Luiza Alves Batista

Os manuscritos nacionais foram previamente submetidos à avaliação cega por pares, realizada pelos membros do Conselho Editorial desta editora, enquanto os manuscritos internacionais foram avaliados por pares externos. Ambos foram aprovados para publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

DECLARAÇÃO DO AUTOR

Para fins desta declaração, o termo 'autor' será utilizado de forma neutra, sem distinção de gênero ou número, salvo indicação em contrário. Da mesma forma, o termo 'obra' refere-se a qualquer versão ou formato da criação literária, incluindo, mas não se limitando a artigos, e-books, conteúdos on-line, acesso aberto, impressos e/ou comercializados, independentemente do número de títulos ou volumes. O autor desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação à obra publicada; 2. Declara que participou ativamente da elaboração da obra, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final da obra para submissão; 3. Certifica que a obra publicada está completamente isenta de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação da obra publicada, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. A editora pode disponibilizar a obra em seu site ou aplicativo, e o autor também pode fazê-lo por seus próprios meios. Este direito se aplica apenas nos casos em que a obra não estiver sendo comercializada por meio de livrarias, distribuidores ou plataformas parceiras. Quando a obra for comercializada, o repasse dos direitos autorais ao autor será de 30% do valor da capa de cada exemplar vendido; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Em conformidade com a Lei Geral de Proteção de Dados (LGPD), a editora não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como quaisquer outros dados dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

A natureza é como é, cabe-nos entendê-la.

Anônimo.

PREFÁCIO

A maioria dos cursos da área de exatas tem uma disciplina de química básica que aborda um conjunto de tópicos relacionados com a química geral, a inorgânica, a analítica e a industrial, que foram mais ou menos selecionados de acordo com o que o aluno precisa saber para o curso escolhido. Como resultado desta seleção, o aluno enfrenta alguma dificuldade para acompanhar a disciplina devido à falta de conceitos básicos que deveriam preceder aos conceitos mais avançados. Desconcertados com a situação, os alunos são orientados a consultar um livro, mas não existe um livro *feito sob medida* para cada curso, portanto, precisam do auxílio de dois ou mais livros, um hábito incomum para eles. É nesse momento que a internet torna-se a fonte de sabedoria, o lugar onde toda pergunta tem uma resposta e qualquer resposta é considerada certa.

Neste contexto, após a publicação de nosso primeiro livro "QUÍMICA GERAL - perguntas frequentes e suas respostas", o qual foi uma proposta inédita no ensino da química, decidimos ampliar o conhecimento e escrever um segundo livro mais abrangente que reúne as ementas dos melhores livros de química. O objetivo é fornecer aos alunos um material complementar claro e conciso, formulado com perguntas e respostas que permitem ligar de forma progressiva os conceitos básicos aos avançados e a suas aplicações. Para tal propósito, foram selecionadas as perguntas mais frequentes nas aulas de Química, divididas em tópicos, organizadas de forma concatenada e respondidas em linguagem amigável, acrescentando um grande número de exemplos, ilustrações e representações gráficas para facilitar a compreensão.

Espera-se também que este segundo livro possa servir como material de apoio para os professores e fomente a produção de livros didáticos de Química em nosso país.

Os Autores.

SUMÁRIO

1. O ÁTOMO

O que é o átomo?

É a menor unidade de matéria que conserva a identidade do elemento químico, como postulado por Dalton por volta de 1800. Com base nas experiências científicas do século XVIII, Dalton deu início à chamada Teoria Atômica.

Qual a diferença entre postulado e teoria?

Um postulado é uma afirmação que se pressupõe verdadeira e uma teoria é uma afirmação que se aceita como verdadeira. Ambas são válidas até que seja demonstrado o contrário.

É possível ver os átomos?

Não de forma direta através de microscópios ópticos, mas há microscópios eletrônicos que permitem visualizar imagens da estrutura primária da matéria.

Quais experimentos foram precursores para a descoberta da estrutura atômica?

No século XVIII, a descoberta da eletricidade e os experimentos de eletrólise evidenciaram as características elétricas da matéria. Ao final do século XIX, a ideia de que os átomos eram constituídos de partículas negativas e positivas já estava consolidada. Destacam-se os experimentos de Crookes que começaram a desvendar a natureza dos elétrons, os de Thomson que determinaram a relação carga/massa do elétron, seguidos daqueles realizados por Millikan que conduziram ao valor da carga do elétron e as descobertas de Plank e Einstein sobre a quantização da energia.

Em síntese, de que o átomo é constituído?

O átomo é constituído por um núcleo central contendo cargas positivas e um ou mais elétrons com cargas negativas movimentando-se em torno dele, como demonstrado por Rutherford e Bohr no início do século XX.

Quais as características do núcleo?

Formado basicamente por prótons (com carga positiva $1{,}6 \times 10^{-19}$ C) e nêutrons (sem carga) de massas similares ($1{,}67 \times 10^{-24}$ g), confinados em um espaço esferoidal de raio próximo a 10^{-14} m. Existe uma exceção, o átomo de hidrogênio não tem nêutron.

Como duas ou mais cargas positivas podem permanecer juntas?

Parece existir certa configuração de prótons e nêutrons dentro do núcleo de modo que os nêutrons atenuam a repulsão entre os prótons.

Quantos nêutrons pode conter um núcleo?

Com exceção do hidrogênio e do hélio, os núcleos dos átomos estáveis (não radioativos) possuem um número de nêutrons igual ou maior ao de prótons. Átomos de um mesmo elemento cujos núcleos contêm o mesmo número de prótons e diferentes números de nêutrons são chamados de isótopos.

Por que um elemento é diferente de outro?

Essencialmente, porque têm diferentes núcleos. Cada elemento é caracterizado por ter um determinado número de prótons (número atômico) e, portanto, um número igual de elétrons, para manter a eletroneutralidade.

Em que consiste o elétron?

Tem carga negativa $1{,}6\times10^{-19}$ C (Coulomb) e uma massa de aproximadamente 1835 vezes menor que a do próton. Comporta-se como uma partícula de massa $9{,}1\times10^{-28}$ g, mas também como uma onda.

Que tipo de onda?

Uma onda singular (onda de matéria) com um comprimento de onda (λ) que depende da velocidade da partícula. De acordo com de Broglie, quanto maior a velocidade da partícula, menor o comprimento de sua onda (Eq. 1.1), sendo h a constante de Planck ($6{,}63\times10^{-34}$ J s) e o produto da massa (m) da partícula pela sua velocidade (v) é o momento linear. Por exemplo, um elétron que se movimenta à velocidade da luz ($2{,}99\times10^{8}$ m s^{-1}) se comporta como um raio gama de comprimento de onda igual a 2,4 pm (1 picômetro = 10^{-12} metros).

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \tag{1.1}$$

Qual a sua energia?

O elétron tem energia própria em seu estado fundamental (estado de menor energia). Pode absorver determinadas quantidades de energia, uma para cada estado excitado (energias quantizadas ou permitidas). Quando o fornecimento de energia cessa, libera a quantidade absorvida e retorna ao seu estado fundamental.

Qual a sua trajetória?

Não tem trajetória definida que possa ser determinada experimentalmente (Princípio da Incerteza de Heisenberg). Movimenta-se ou propaga-se principalmente em certas regiões do espaço ao redor do núcleo chamadas orbitais. Quanto maior a energia do elétron, maior será o espaço que precisa para se movimentar (maior o volume do orbital).

A propósito, o que é um Princípio?

Pode ser uma suposição ou uma proposição que serve de fundamento para alguma coisa.

Qual a relação entre orbitais e órbitas?

Não existe relação entre órbitas e orbitais. Órbita é uma trajetória elíptica ou circular, termo este utilizado nos modelos atômicos de Rutherford e Bohr, enquanto que um orbital (termo introduzido pela mecânica quântica) é uma região do espaço descrita por uma função matemática, na qual existe maior probabilidade de encontrar um elétron, ou seja, aquela região onde o elétron movimenta-se ou propaga-se na maior parte do tempo (Fig. 1.1).

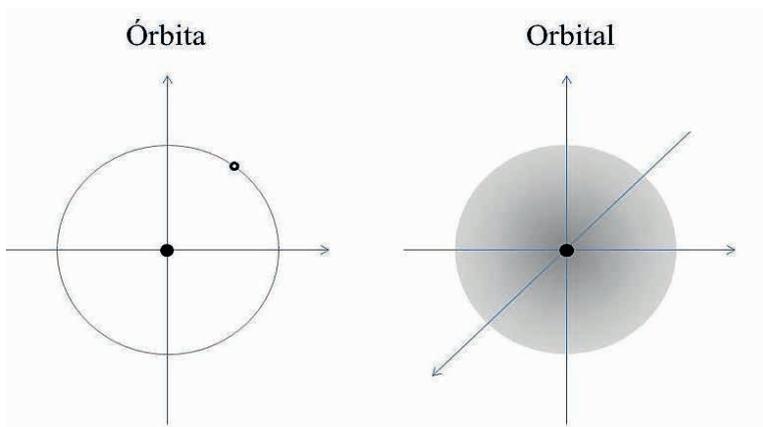



Figura 1.1 Órbita e orbital para o estado fundamental do átomo de hidrogênio.

Qual origem dessa função matemática?

Na concepção moderna do átomo, a dualidade onda-partícula persiste. O comportamento do elétron ao redor do núcleo é descrito por uma função matemática (função de onda) a qual é a solução de uma equação diferencial (Equação de Schroedinger). Por exemplo, a Equação 1.2 mostra a função mais simples resultante da equação de Schroedinger. Nesta, $\Psi(1s)$ é a função de onda para um elétron do primeiro nível de energia num orbital chamado "s" e a_o é uma constante conhecida como raio de Bohr ($0{,}529 \times 10^{-10}$ m), a qual representa a distância radial r mais provável de encontrar o elétron no átomo de hidrogênio em seu estado fundamental.

$$\Psi(1s) = \left(\frac{1}{\pi a_o^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_o} \qquad (1.2)$$

Qual a informação fornecida por uma função de onda?

Uma função de onda Ψ por si mesmo não tem significado físico, mas o seu quadrado ($|\Psi|^2$) chamado de densidade de probabilidade, nos dá a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer ponto do espaço em volta do núcleo. A Figura 1.2 mostra a função de distribuição radial do orbital 1s do hidrogênio ($4\pi r^2|\Psi(1s)|^2$), especificamente, a probabilidade de encontrar o elétron a certa distância do núcleo (r) em algum lugar de uma camada esférica ($4\pi r^2$) de espessura infinitesimal. Observa-se que a probabilidade no núcleo (r = 0) é zero e nas suas adjacências é pequena porque nesta região a camada esférica também é pequena. O máximo da curva indica que a probabilidade de achar o elétron é máxima a uma distância igual ao raio de Bohr. Para distâncias maiores que a_o, a probabilidade diminui continuamente.

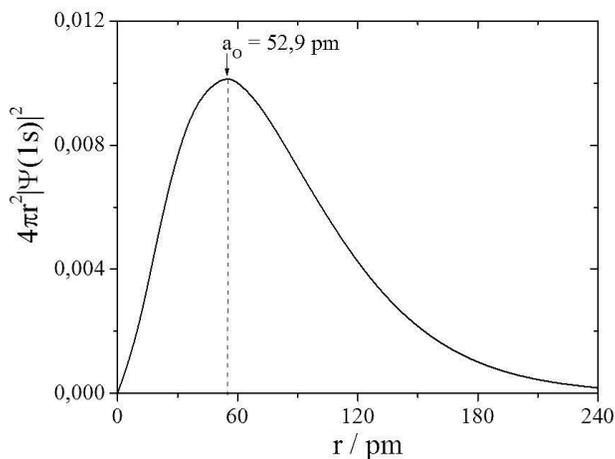



Figura 1.2 Função de distribuição radial do orbital 1s.

Quais são os pontos em comum das teorias de Bohr e Schroedinger?

Em geral, a quantização da energia eletrônica. Em particular, ambas conduzem aos mesmos valores de energia para o elétron (E_n) no átomo de hidrogênio (Eq. 1.3), em que n = 1, 2, 3, 4, etc. corresponde aos níveis de energia para o elétron, h é a constante de Planck ($6{,}63\times10^{-34}$ J s), R é a constante de Rydberg ($1{,}0974\times10^{7}$ m^{-1}) e c a velocidade da luz ($2{,}99\times10^{8}$ m s^{-1}).

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \quad (1.3)$$

Como dois ou mais elétrons se movimentam ou se propagam simultaneamente ao redor do núcleo?

Existe uma distribuição de elétrons por nível de energia chamada configuração eletrônica. O nível de energia representado pela letra n é chamado de número quântico principal e os valores permitidos são 1, 2, 3, 4, etc. Cada nível de energia tem n^2 orbitais, os quais são assinalados com as letras s, p, d e f. Como em cada orbital podem se movimentar até dois elétrons, o número máximo de elétrons por nível de energia é igual a $2n^2$. O conjunto de orbitais ocupados forma a chamada nuvem eletrônica.

Os elétrons dos orbitais de um mesmo nível têm a mesma energia?

Nem todos. Para minimizar a repulsão, os elétrons se movimentam em seus orbitais o mais afastado possível uns dos outros. No entanto, essa interação enfraquece a atração do núcleo pelos elétrons de um mesmo nível mudando a distribuição eletrônica em subníveis de energia, por exemplo, 2s e 2p. Como resultado, um elétron em um orbital s está mais fortemente ligado ao núcleo que um elétron em um orbital p, d ou f e tem energia ligeiramente menor (mais negativa). Os elétrons vão ocupando os orbitais em ordem crescente das suas energias, de acordo com o princípio de Aufbau (1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d .....) (Fig. 1.3). Por exemplo, a configuração eletrônica do elemento químico fósforo (Z = 15) é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ou escrita de forma condensada P(Z = 15): $[Ne]3s^2 3p^3$, na qual Ne é o elemento químico neônio e [Ne] representa a configuração dos 10 elétrons internos ($1s^2 2s^2 2p^6$).

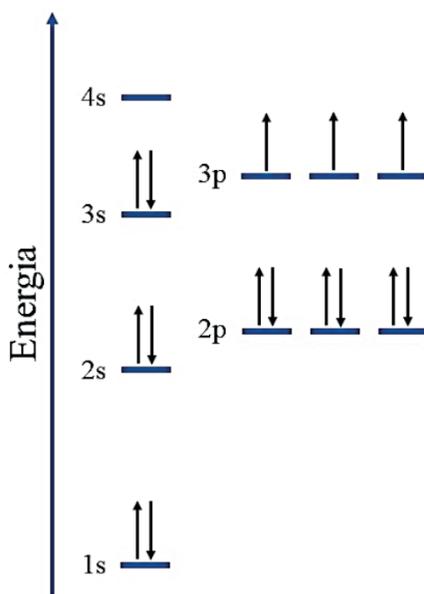



Figura 1.3 Diagrama de níveis de energia representando a configuração eletrônica do P.

Repare que na Figura 1.3 há diferentes maneiras de distribuir três elétrons nos três orbitais 3p. Mas, o arranjo eletrônico mais estável em subníveis de energia é aquele que minimiza a repulsão elétron-elétron, isto é, aquele que apresenta o número máximo de elétrons desemparelhados ou spins paralelos (Regra de Hund). Lembre-se que uma regra é um método ou procedimento a ser seguido para realizar uma operação.

O princípio de Aufbau é cumprido por todos os elementos?

Segundo este princípio, os átomos são construídos hipoteticamente pela adição simultânea de prótons e elétrons. Por exemplo, para passar de um elemento para seu vizinho à direita na Tabela Periódica, um próton é adicionado ao núcleo para cada elétron adicionado num orbital. Assim, os elétrons vão ocupando os orbitais atômicos disponíveis dos níveis de energia mais baixos antes de ocuparem os níveis mais altos. A sequência de preenchimento de Aufbau falha em prever as configurações eletrônicas de muitos metais de transição. Em geral, esses metais são mais bem representados pela configuração (n-1)d ns que pela ns (n-1)d.

O que são os números quânticos e qual a informação fornecida por eles?

São quatro números representados pelas letras n, l, m_l e m_s. Os três primeiros surgiram da resolução matemática da equação de Schroedinger e o quarto foi revelado por Stern e Gerlach. Eles determinam o comportamento de cada elétron num átomo, uma vez que cada elétron tem um conjunto diferente de números quânticos (princípio de exclusão de Pauli). O número quântico principal n define o nível de energia em que o elétron se encontra. Quanto maior for o valor de n, maior será a energia do elétron e maior será o orbital (o elétron passará mais tempo mais distante do núcleo), deste modo, o orbital 2s é maior do que o 1s e, o 3p maior do que o 2p. O número quântico azimutal 1 especifica a forma do orbital e seus valores são os inteiros de 0 até n-1. Os orbitais s (l = 0) têm forma de uma esfera e os p (l = 1) a forma de uma hélice (Fig. 1.4). O número quântico magnético m_l fornece informação sobre a orientação espacial do orbital. Existem (2l + 1) valores de m_l, variando de -1 até +1. Assim, para n = 2 há um orbital 2s e três orbitais 2p com diferentes orientações, comumente conhecidos como $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Finalmente, o número quântico spin m_s indica o sentido de rotação do elétron e seus valores são ou -½ ou +½. Por exemplo, quando temos seis elétrons nos orbitais 2p estes são identificados por (2, 1, +1, +½), (2, 1, 0, +½), (2, 1, -1, +½), (2, 1, +1, -½), (2, 1, 0, -½) e (2, 1, -1, -½).

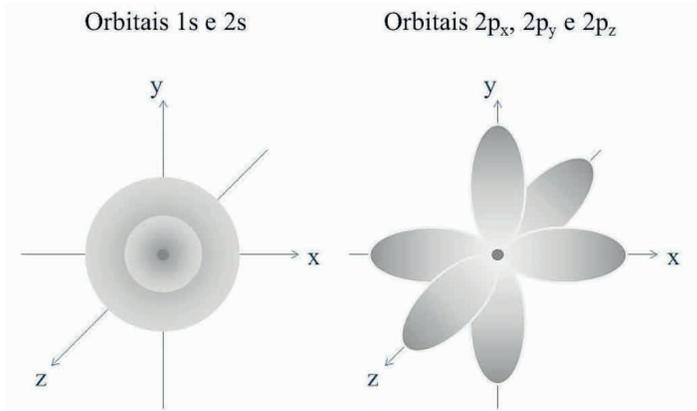



Figura 1.4 Ilustração dos orbitais atômicos 1s, 2s e 2p.

Quais restrições são impostas para a movimentação ou propagação dos elétrons?

Existem regiões (superfícies no espaço) chamadas de nós onde a probabilidade de encontrar um elétron é zero. Os nós podem ser radiais (superfícies esféricas) ou angulares (superfícies planas ou cônicas que passam pelo núcleo). O número total de nós na nuvem eletrônica é igual ao número quântico principal n. O número quântico azimutal l determina a quantidade de nós angulares. Assim, a nuvem eletrônica de qualquer elétron s (l = 0) não tem nós angulares somente radiais, um dos quais está no infinito. A nuvem eletrônica de qualquer elétron p (l = 1) tem um nó angular, de qualquer elétron d (l = 2) têm dois nós angulares e de qualquer elétron f (l = 3) três nós angulares. A diferença (n – l) determina a quantidade de nós radiais (Fig. 1.5).

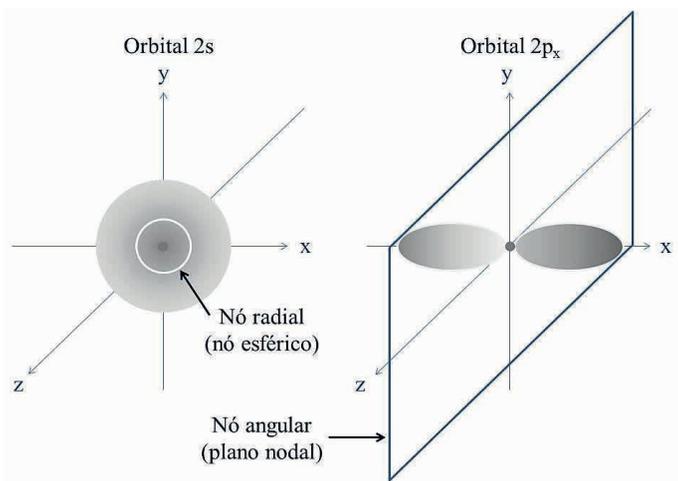



Figura 1.5 Nós radiais e angulares nos orbitais.

Qual propriedade surge naturalmente da configuração eletrônica?

O magnetismo é uma propriedade dos átomos e íons. Os elétrons giram cada um em torno de si próprios (spin) e do núcleo gerando um campo magnético que pode ou alinhar-se ou opor-se a um campo magnético aplicado. O paramagnetismo resulta da existência de elétrons desemparelhados na configuração eletrônica. Uma substância paramagnética experimenta uma atração em um campo magnético, a qual será mais intensa quanto maior for o número de elétrons desemparelhados. Contrariamente, o diamagnetismo é uma consequência de elétrons emparelhados e uma substância diamagnética experimenta uma leve repulsão em um campo magnético. Por exemplo: Cu(Z = 29): $[Ar]3d^{10}4s^1$ e Cu^{2+}: $[Ar]3d^9$ são paramagnéticos e Zn(Z = 30): $[Ar]3d^{10}4s^2$ e Zn^{2+}: $[Ar]3d^{10}$ são diamagnéticos (Fig. 1.6).

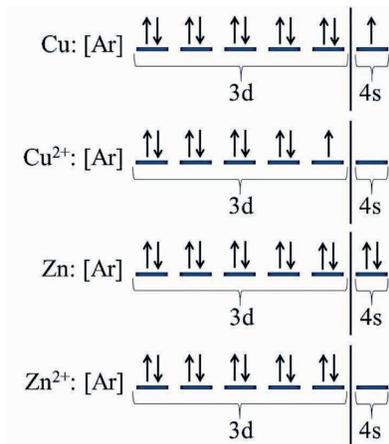



Figura 1.6 Configurações eletrônicas representadas em diagramas de orbitais.

Qual é a fronteira do átomo?

À primeira vista, a distância média entre o núcleo e a camada de valência pode indicar o limite do átomo, mas este não é um limite bem definido. Quando observamos uma barra metálica intuímos que está formada por uma sequência de átomos com um início e um fim, ou mais precisamente, uma rede tridimensional formada por átomos separados à mesma distância uns de outros. Neste contexto podemos definir o raio atômico de um elemento como a metade da distância entre os núcleos de átomos vizinhos.

Por que os elétrons não escapam do átomo?

Independentemente de sua natureza, ele é atraído eletrostaticamente pelo núcleo.

É possível tirar um ou mais elétrons do átomo?

Sim, o fornecimento de uma determinada energia (energia de ionização) afasta definitivamente um elétron de seu átomo transformando-o em íon positivo. Um excesso de energia faz com que o elétron ejetado se movimente ou se propague mais rapidamente, mas também pode ejetar outros elétrons.

Quem fornece a energia de ionização?

Os fótons, minúsculos pacotes de energia componentes da radiação eletromagnética. Os estudos de Planck e Einstein mostraram que um feixe de luz de frequência ν pode ser considerado como um fluxo de fótons, cada um com energia hν. Assim, os fótons da luz vermelha têm menor energia do que os fótons da luz ultravioleta. Na Figura 1.7 a luz vermelha não consegue arrancar elétrons da superfície do metal, que quando iluminado por luz ultravioleta ejeta os elétrons (também chamados de fotoelétrons) a velocidades cada vez maiores quanto maior for a frequência. Com este experimento Einstein ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1921.

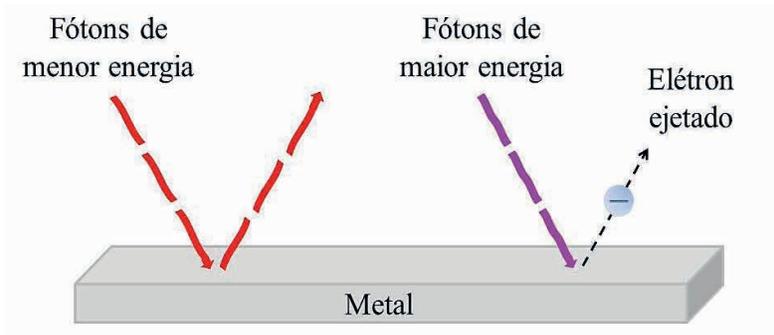



Figura 1.7 Ilustração do efeito fotoelétrico.

O íon formado e o elétron ejetado podem permanecer separados?

Não, o íon vai capturar um elétron de sua vizinhança e o elétron, por sua vez, será capturado por alguma espécie carregada positivamente, ou seja, haverá uma sucessão de transferências de carga até que a eletroneutralidade da matéria seja restabelecida.

2. A RADIOATIVIDADE

O que é a radioatividade?

É uma propriedade exclusiva de determinados elementos químicos e de seus compostos, assim demonstrado nas experiências de Becquerel e Curie no final do século XIX. Por exemplo, urânio (U), dióxido de urânio (UO_2), hexafluoreto de urânio (UF_6), etc.

Quando um elemento é radioativo?

Quando não é estável. O núcleo de seu átomo desintegra-se espontaneamente emitindo partículas ou ondas (radiação).

Todos os isótopos dos elementos da Tabela Periódica são radioativos?

Todos os elementos da Tabela têm no mínimo um isótopo radioativo natural ou artificial (sintético). No total, existem mais isótopos radioativos que estáveis. A Figura 2.1 mostra a localização dos elementos radioativos na Tabela. Além do tecnécio e do promécio, a partir do polônio são todos radioativos.

Figura 2.1 Localização dos elementos radioativos destacada em cor na Tabela Periódica.

Quais são os elementos mais abundantes na crosta terrestre?

Na crosta terrestre (camada mais externa e fina do planeta) os elementos mais abundantes são: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K e Mg nessa ordem. Dentre os radioativos temos U e Th.

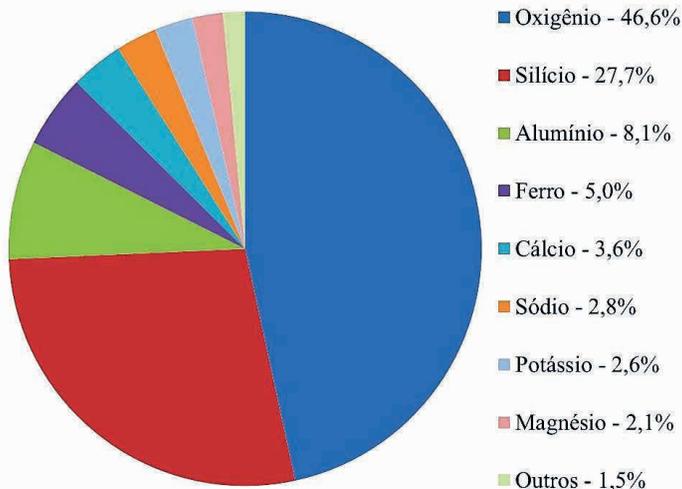



Figura 2.2 Abundância dos elementos na crosta terrestre (porcentagem em massa).

Como podemos representar univocamente um elemento e seus isótopos?

Cada elemento é representado por um símbolo literal (com uma ou duas letras) com dois índices à esquerda, um sobrescrito e outro subscrito. O índice sobrescrito é o número de massa (A, soma dos números de prótons e de nêutrons) e o índice subscrito é o número atômico (Z). Por exemplo, o elemento hidrogênio tem o prótio ${}^{1}_{1}H$ que contém somente 1 próton, o seu isótopo chamado de deutério ${}^{2}_{1}H$ que contém 1 próton e 1 nêutron e o seu isótopo não estável (radioativo) chamado de trítio ${}^{3}_{1}H$ que contém 1 próton e 2 nêutrons.

Como podemos quantificar a ocorrência natural de isótopos de um elemento?

A maioria dos elementos é encontrada na natureza como uma mistura de isótopos formando compostos. Por exemplo, uma amostra de água consiste quase inteiramente de moléculas de H_2O que têm o prótio ${}^{1}_{1}H$. No entanto, algumas moléculas têm o deutério ${}^{2}_{1}H$ em vez de ${}^{1}_{1}H$. Definimos abundância isotópica como a porcentagem do número de átomos de um dado isótopo em relação ao número total de átomos de todos os isótopos, do mesmo elemento, presentes em uma amostra. A abundância praticamente independe da origem da amostra, portanto, considera-se que a abundância isotópica do elemento hidrogênio na natureza é 99,985% de ${}^{1}_{1}H$ e 0,015% de ${}^{2}_{1}H$.

Qual é a diferença entre número de massa e massa atômica?

O número de massa (A) é um número natural que representa o número de partículas do núcleo de um isótopo. A massa atômica de um elemento é a média ponderada das massas de todos os seus isótopos de ocorrência natural, isto é, os mais abundantes contribuem em maior proporção à massa atômica. Por exemplo, as massas atômicas dos elementos estáveis (aquelas que constam na Tabela Periódica) são calculadas através da Equação 2.1.

$$\text{Massa atômica} = \frac{\text{massa do isótopo 1 x abundância + massa do isótopo 2 x abundância + ...}}{100} \quad (2.1)$$

Para os elementos radioativos da Tabela Periódica, no lugar da massa atômica é geralmente indicado entre parênteses o número de massa do isótopo natural menos instável. Por exemplo, para o polônio ($^{209}_{84}Po$) é indicado (209) e para o rádio $^{226}_{88}Ra$ (226).

Qual foi o primeiro elemento radioativo produzido pelo homem?

O tecnécio ($^{98}_{43}Tc$) foi o primeiro elemento sintético da Tabela Periódica. Foi descoberto na década de 1930 e começou a ser produzido na década de 1960. Todos os seus isótopos são radioativos, sendo o $^{98}_{43}Tc$ o mais utilizado na medicina nuclear até hoje.

Qual a diferença entre os termos nuclídeo e núcleon?

Nuclídeo é o termo dado a um determinado núcleo identificado pelo número atômico e o número de massa. Núcleon é qualquer partícula que compõe o núcleo. Assim temos o nuclídeo urânio-238 ($^{238}_{92}U$) que contém 238 núcleons.

Como acontece a procura pela estabilidade?

O núcleo de um átomo radioativo pode ganhar estabilidade por uma única emissão ou por uma série de emissões sucessivas. O modo de desintegração ou decaimento depende do número de nêutrons, de prótons e da razão entre eles. O decaimento α de um nuclídeo consiste da emissão direta de uma partícula $^{4}_{2}\alpha$ (o núcleo do átomo de He) pelo núcleo, resultando em um nuclídeo com dois prótons e dois nêutrons a menos que o nuclídeo original. Um exemplo é a seguinte reação nuclear (Eq. 2.2):

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha \quad (2.2)$$

Por outro lado, o decaimento β de um nuclídeo consiste da emissão de uma partícula $^{0}_{-1}\beta$ (similar ao elétron) proveniente da conversão de um nêutron em um próton dentro do próprio núcleo. Assim, o nuclídeo resultante tem um próton a mais que o nuclídeo original, mas o número total de núcleons permanece constante. Um exemplo é a seguinte reação nuclear (Eq. 2.3):

$$^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}\beta \quad (2.3)$$

Por que os raios γ são associados com radioatividade?

O raio gama é um tipo de radiação eletromagnética de alta frequência produzida comumente por elementos radioativos. Após um decaimento β ou α, os núcleons podem ficar em um estado excitado e liberar o excesso de energia mediante a emissão γ. Como exemplo, têm-se as seguintes reações (Eq. 2.4 e 2.5):

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}\alpha \quad (2.4)$$

$$^{234}_{90}Th \rightarrow ^{234}_{90}Th + ^{0}_{0}\gamma \quad (2.5)$$

Quão rápido um nuclídeo desintegra-se?

As desintegrações são reações que seguem uma equação de velocidade chamada de primeira ordem (Eq. 2.6), onde m_o é a massa inicial do nuclídeo, k é a constante de decaimento e m_t é a massa remanescente após um certo tempo t.

$$\ln m_t = \ln m_o - kt \quad (2.6)$$

Não sabemos quando um determinado núcleo vai se desintegrar, mas o nuclídeo segue um padrão definido de decaimento. Cada nuclídeo tem sua própria meia-vida, isto significa um tempo determinado para que m_o caia pela metade (Fig. 2.3). Por conseguinte, quanto menor for a meia-vida, mais rápido será o decaimento.

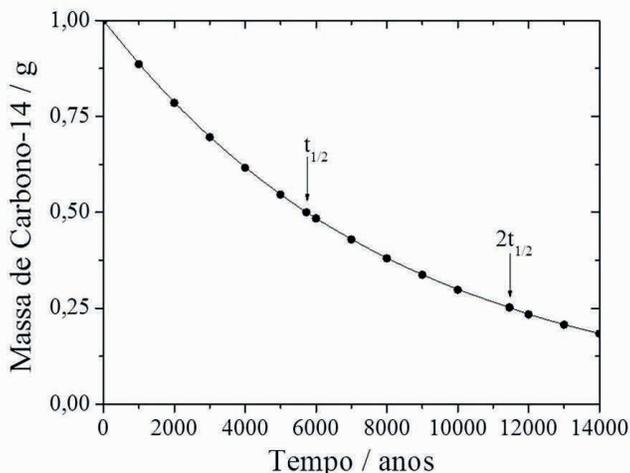



Figura 2.3 Decaimento radioativo do carbono-14.

Quando finaliza a desintegração?

Finaliza quando o produto da desintegração nuclear é um nuclídeo estável. O núcleo de um átomo pode ganhar a estabilidade por uma única emissão ou por uma série de emissões sucessivas, o que pode ocorrer em frações de segundo ou em bilhões de anos (Fig. 2.4). A reação nuclear da Equação 2.7 representa a série de decaimento do urânio-238.

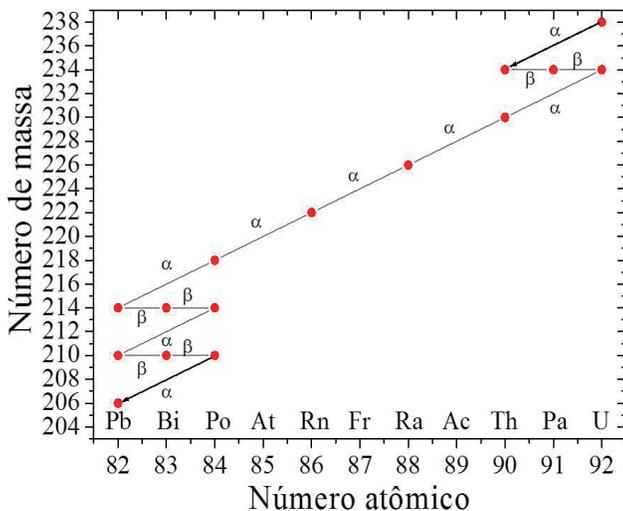



Figura 2.4 Série de decaimento do urânio-238.

$$^{238}_{92}U \rightarrow \, ^{206}_{82}Pb + 8\, ^{4}_{2}\alpha + 6\, ^{0}_{-1}\beta \quad (2.7)$$

Quais as principais aplicações das reações de desintegração nuclear?

Na área médica, para localização e tratamento de tumores. Na arqueológica, para determinar idades de fósseis, relíquias e rochas.

Um nuclídeo estável pode ser convertido em um radioativo?

Em muitos casos é possível converter um átomo em outro (transmutação). Um dos processos frequentemente utilizados consiste em bombardear um átomo estável usando nêutrons ($^{1}_{0}n$) como projéteis, porque estes não são repelidos pelos núcleos. Por exemplo, a produção de trítio ($^{3}_{1}H$) (Eq. 2.8):

$$^{6}_{3}Li + \, ^{1}_{0}n \rightarrow \, ^{3}_{1}H + \, ^{4}_{2}\alpha \quad (2.8)$$

E um nuclídeo radioativo em outro radioativo?

Sim, muitos elementos radioativos foram sintetizados dessa forma. O exemplo mais conhecido é a produção dos elementos transurânicos netúnio e plutônio (Eq. 2.9, 2.10 e 2.11).

$$^{238}_{92}U + \, ^{1}_{0}n \rightarrow \, ^{239}_{92}U \quad (2.9)$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow \, ^{239}_{93}Np + \, ^{0}_{-1}\beta \quad (2.10)$$

$$^{239}_{93}Np \rightarrow \, ^{239}_{94}Pu + \, ^{0}_{-1}\beta \quad (2.11)$$

Qual a diferença entre fissão e fusão nuclear?

A fissão e a fusão são reações nucleares induzidas. Na fissão, um núcleo pesado é bombardeado e dividido em núcleos mais leves, enquanto que na fusão, dois núcleos muito leves são unidos para formar outro mais pesado.

Qual a principal aplicação das reações de fissão?

As usinas nucleares aproveitam a energia liberada na fissão do urânio-235 para produzir energia elétrica. As Equações 2.12 e 2.13 representam algumas das reações que podem iniciar a reação em cadeia dentro de um reator.

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{141}_{56}Ba + ^{92}_{36}Kr + 3\ ^{1}_{0}n \qquad (2.12)$$

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{90}_{38}Sr + ^{143}_{54}Xe + 3\ ^{1}_{0}n \qquad (2.13)$$

Qual a origem da energia liberada na fissão?

Na fissão há uma significativa perda de massa, ou seja, a massa total dos produtos é menor que a dos reagentes. Segundo a equação de Einstein (Eq. 2.14) uma perda de massa indica uma reação acompanhada por uma perda de energia (reação exotérmica). Assim sendo, ΔE é a perda de energia, Δm é a perda de massa e c é a velocidade da luz ($2{,}99\times10^{8}$ m s^{-1}).

$$\Delta E = \Delta m\ c^2 \qquad (2.14)$$

E com relação às reações de fusão?

A única aplicação de sucesso foi a construção de bombas de hidrogênio ou termonucleares, onde o trítio ($^{3}_{1}H$) é forçado a unir-se ao deutério ($^{2}_{1}H$), a temperaturas muito altas, para formar hélio-4 (Eq. 2.15).

$$^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n \qquad (2.15)$$

3. A TABELA PERIÓDICA

Como a Tabela Periódica pode ser descrita?

Trata-se de um registro histórico dos elementos químicos que começou na segunda metade do século XIX. Meyer e Mendeleev construíram as primeiras Tabelas seguindo alguns princípios fundamentados na configuração eletrônica dos átomos e algumas semelhanças e tendências das propriedades físicas e químicas dos elementos. Isto deu origem à chamada lei periódica: quando os elementos são ordenados de forma crescente do número atômico é observada uma repetição periódica (periodicidade) em suas propriedades. Lembre-se que uma lei descreve um fenômeno baseada em evidências experimentais que a suportam.

Como está organizada?

O hidrogênio inicia a Tabela por ter número atômico 1, mas ele apresenta propriedades singulares, enquanto os demais elementos, aqueles com propriedades químicas similares, encontram-se posicionados em colunas chamadas grupos, os quais são numerados de 1 a 8, seguidos da letra A ou B. Os grupos A são os principais que contêm os elementos representativos, enquanto que os grupos B, localizados na parte central da Tabela, são os que contêm os elementos de transição. As filas ou linhas horizontais da Tabela são chamadas de períodos e são numeradas de 1 a 7.

Qual o significado desses números?

Os números dos grupos e dos períodos estão relacionados com as configurações eletrônicas dos átomos. O número de cada grupo A indica a quantidade de elétrons de valência (ns e np), enquanto que para os grupos B, o número está relacionado com a quantidade de elétrons (n-1)d e ns. Por outro lado, o número de cada período representa o nível de energia (n) dos elétrons na camada de valência. Cada período inicia com uma configuração ns^1 e finaliza com a configuração do gás nobre ns^2np^6. Lembre-se que a camada de valência não é uma camada no sentido literal, esta se refere à região do espaço ao redor do núcleo onde se movimentam os elétrons de valência, aqueles com maior energia (maior n) que podem ser mais facilmente ejetados do átomo ou formar parte de uma ligação química.

Como está dividida a Tabela Periódica com base nas propriedades gerais dos elementos?

Por definição, uma propriedade de um elemento (ou de vários elementos) é uma característica inerente a esse elemento (ou a esses elementos) que permite diferenciá-lo (ou diferenciá-los) de outro qualquer (ou outros quaisquer). Neste contexto, a Tabela está dividida em dois principais blocos de elementos (Fig. 3.1), dos metais (à esquerda e centro da Tabela) com suas propriedades típicas como refletividade, maleabilidade, ductilidade,

condutividade térmica e elétrica, e dos não metais (parte superior direita da Tabela) os quais são opacos, quebradiços e maus condutores de calor e eletricidade. A divisória desses blocos é uma “linha” formada pelos semimetais ou metaloides: B, Si, Ge, As, Sb e Te, os quais apresentam algumas propriedades dos metais e outras dos não metais. Além do $^{98}_{43}Tc$ e do $^{145}_{61}Pm$, a partir do $^{210}_{84}Po$ são todos radioativos.

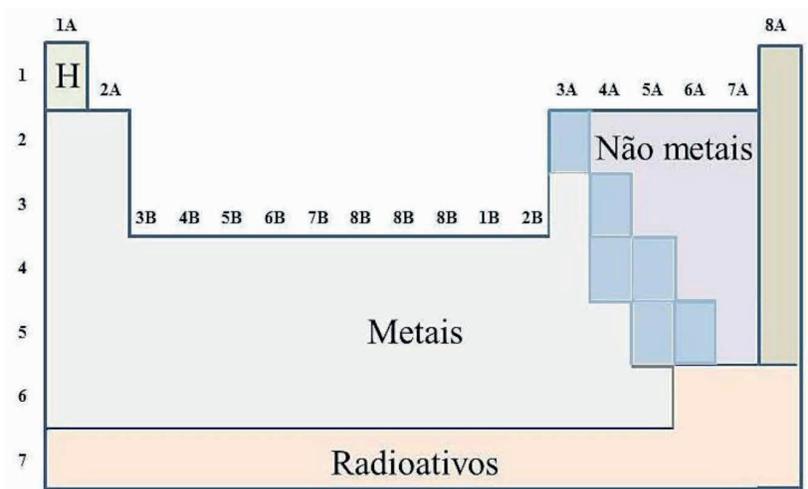



Figura 3.1 Tabela Periódica simplificada.

O hidrogênio afinal é um metal ou um não metal?

O hidrogênio é considerado um não metal, mas como este elemento apresenta propriedades singulares, não pode ser associado a nenhum grupo dos não metais.

Quais são as propriedades que revelam a periodicidade?

As propriedades dos átomos (raio atômico, energia de ionização e afinidade eletrônica) (Fig. 3.2) e as propriedades físicas e químicas dos elementos (densidade, ponto de fusão, caráter metálico, não metálico e reatividade) (Fig. 3.3). Ambas as propriedades representadas nas figuras não diminuem nem aumentam continuamente num período porque elas não dependem somente do número atômico.

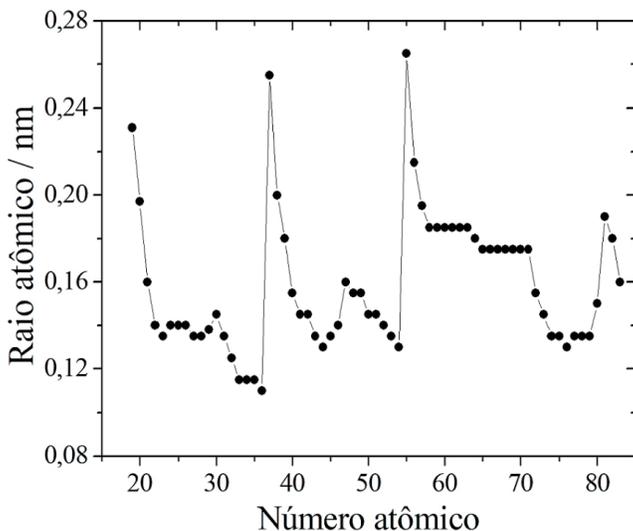



Figura 3.2 Periodicidade nas propriedades atômicas dos elementos do 4º, 5º e 6º período.

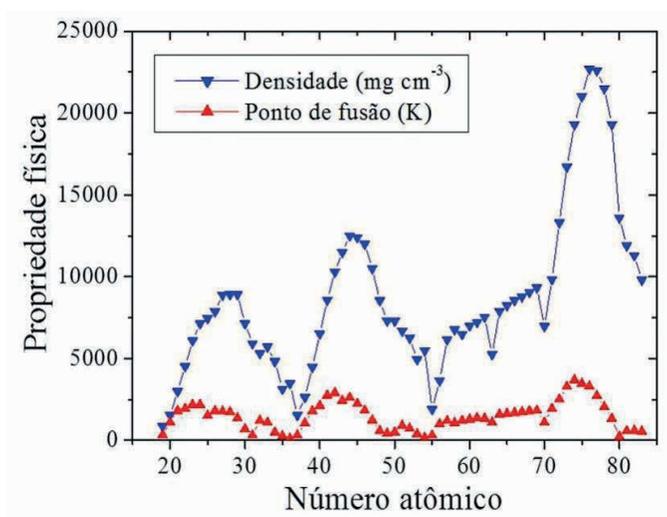



Figura 3.3 Periodicidade nas propriedades físicas dos elementos do 4º, 5º e 6º período.

Como variam as propriedades atômicas?

Para entender como variam essas propriedades no grupo e no período precisamos conceituar carga nuclear efetiva. Trata-se da carga líquida experimentada por um determinado elétron, resultante do balanço entre a força de atração do núcleo e as forças de repulsão dos outros elétrons. Deste modo, os elétrons das camadas internas protegem ou blindam parcialmente cada elétron da camada de valência atenuando a atração nuclear. No grupo (de cima para baixo da Tabela), com aumento no número de camadas a blindagem

vai aumentando e a atração pelos elétrons de valência vai enfraquecendo, resultando no aumento do raio atômico e na diminuição da energia de ionização. Em geral, os maiores átomos apresentam energias de ionização menores (Fig. 3.4). No período (da esquerda para a direita da Tabela), como os elétrons de valência vão ocupando a mesma camada e a blindagem é pouco eficiente a carga nuclear efetiva aumenta, resultando na diminuição do raio atômico e no aumento da energia de ionização. Cabe mencionar que os átomos que precisam de elevadas energias para sua ionização, como aqueles dos elementos não metálicos, tendem mais a ganhar do que a perder elétrons e, nesses casos é dito que os átomos apresentam elevadas afinidades eletrônicas.

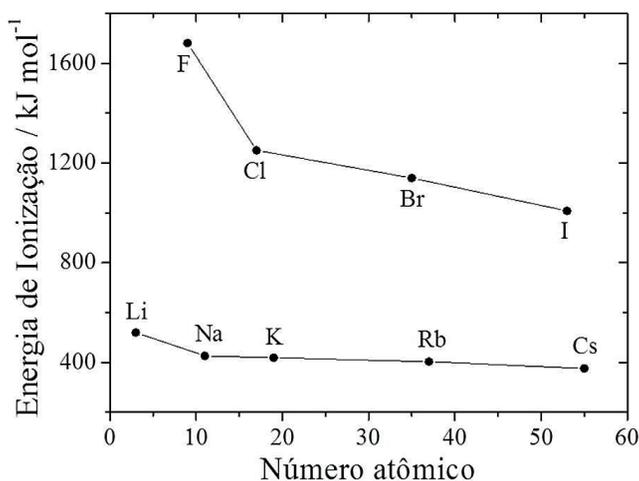



Figura 3.4 Variação das energias de ionização dos metais alcalinos e dos halogênios.

Por que nos metais de transição os elétrons ns são mais facilmente removidos que os (n – 1)d?

Segundo o princípio de Aufbau, os elétrons ns são adicionados antes dos elétrons (n – 1)d, e assim poderíamos concluir que tais elétrons possuem menor energia sendo, portanto, mais difíceis de remoção. De fato, quando os elétrons ns são adicionados primeiro, como no caso do K e do Ca no quarto período, este orbital tem menor energia do que os orbitais (n – 1)d. Porém, o aumento da carga nuclear efetiva ao longo do período atrai mais intensamente os orbitais (n – 1)d, de modo que as energias destes diminuem tornando-as menores do que as energias dos orbitais ns a partir do primeiro elemento de cada série de transição.

Como podemos calcular a carga nuclear efetiva?

A carga nuclear efetiva (Z_{ef}) que age sobre um elétron da camada de valência pode ser calculada subtraindo-se o efeito de blindagem dos outros elétrons (S) à carga nuclear

total (Z) (Eq. 3.1). As regras de Slater separam os orbitais nos grupos (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p), etc., e a contribuição de cada um deles à blindagem é somada. Quando o elétron considerado pertence a um grupo (ns, np), cada elétron desse grupo contribui com um valor de blindagem de 0,35, exceto no grupo 1s que é de 0,30. Além disso, cada elétron da camada interna n-1 contribui com um valor de 0,85 e cada elétron das camadas mais internas contribui com 1,0. Quando o elétron considerado pertence a um grupo (nd) ou (nf) cada elétron desse grupo contribui com um valor de blindagem de 0,35, mas cada elétron dos grupos internos contribui com 1,0. Por exemplo, comparemos as Z_{ef} do Ar e o K, a configuração eletrônica do primeiro (Z = 18) é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ e a carga nuclear efetiva sobre um elétron 3p é {18 – [(7 x 0,35) + (8 x 0,85) + (2 x 1,0) = 6,75}. A configuração eletrônica do outro (Z = 19) é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ e a carga nuclear efetiva sobre um elétron 4s é {19 – [(8 x 0,85) + (10 x 1,0) = 2,20}. Repare que Z_{ef} cai significativamente na passagem de um período para o seguinte na Tabela Periódica.

$$Z_{ef} = Z - S \tag{3.1}$$

Qual a mudança de tamanho esperada na conversão de um átomo em um íon?

A Figura 3.5 apresenta as variações de tamanho que acontecem quando os metais alcalinos são convertidos em íons positivos e os halogênios são convertidos em íons negativos. Este gráfico indica que tanto nos átomos como nos íons da mesma carga, o tamanho aumenta à medida que descemos no grupo da Tabela Periódica, conforme aumenta o número de camadas e o tamanho dos orbitais. Quando um átomo se converte em um íon positivo, o seu tamanho diminui porque a repulsão eletrônica diminui e os elétrons são mais atraídos pelo núcleo causando a contração das camadas de elétrons. Quando um átomo se converte em um íon negativo, o seu tamanho aumenta porque a repulsão entre os elétrons aumenta e precisam se afastar mais um dos outros.

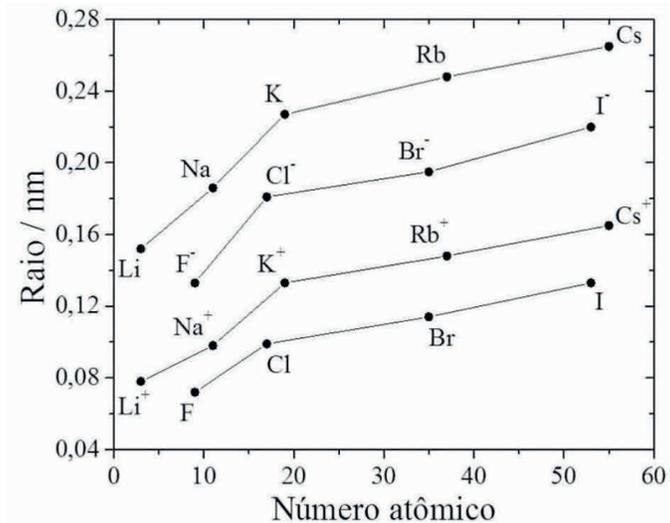



Figura 3.5 Comparação entre raios atômicos e iônicos.

Como se determina o raio iônico?

O raio iônico é a medida do raio de um íon num composto cristalino iônico, supondo que os íons apresentam forma esférica. A técnica de difração de raios-X fornece a distância entre duas camadas adjacentes de íons positivos e negativos, porém não distingue a fronteira entre eles. Conhecendo o raio de um dos íons pode-se calcular o raio do outro. Estudando as estruturas cristalográficas de muitos compostos iônicos, Linus Pauling atribuiu o valor de 0,14 nm ao raio do íon óxido (O^{2-}) e, deste modo, foi possível calcular o raio de vários íons positivos. Por exemplo, a distância entre os centros dos íons vizinhos Mg^{2+} e O^{2-} no MgO é 0,21 nm, portanto, o raio do íon Mg^{2+} será 0,21 nm – 0,14 nm = 0,07 nm.

Qual é a relação entre carga nuclear efetiva e afinidade eletrônica?

O aumento da carga nuclear efetiva dos átomos ao longo de um período (da esquerda para a direita na Tabela) faz com que seja mais difícil ionizá-los, aumentando também a atração do átomo por um elétron de valência adicional, principalmente, a partir do B e do Al. No grupo (de cima para baixo na Tabela), a camada de valência em que o elétron é adicionado está progressivamente mais distante do núcleo e a blindagem da camada interna torna-se efetiva na compensação do aumento da carga nuclear.

Como variam as propriedades químicas dos metais e dos não metais?

O caráter metálico e a reatividade aumentam conforme diminui a energia de ionização. Os primeiros elétrons a serem removidos ou transferidos para formar um íon positivo ou cátion são aqueles da camada de valência, ou seja, os de maior valor de n. Por outro lado, o caráter não metálico e a reatividade aumentam conforme aumenta a

afinidade eletrônica. Assim, o átomo de um elemento não metálico tende a ganhar elétrons e completar sua camada de valência para atingir a configuração do gás nobre (ns^2np^6) posterior na Tabela (Fig. 3.6).

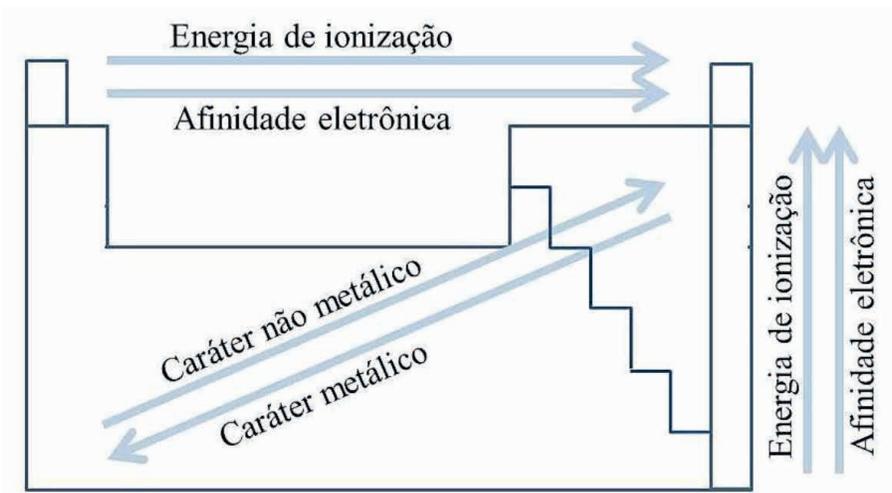



Figura 3.6 Caráter metálico e não metálico numa Tabela Periódica simplificada.

Por que os gases nobres são chamados de inertes?

Os gases nobres são considerados não metais, mas eles apresentam propriedades particulares. Devido ao fato de suas camadas de valência estarem completas (dois elétrons no He e oito no Ne, Ar, Kr e Xe), isso torna-os pouco reativos. Alguns compostos relativamente estáveis envolvendo esses elementos são: XeF_2, XeF_4, XeF_6, $XeOF_4$, $Na_4XeO_6.8H_2O$, KrF_2.

4. AS LIGAÇÕES

Como definir uma ligação química?

É uma força que mantém unidos dois átomos num composto.

Por que dois ou mais átomos se unem para formar um composto?

Porque o composto é mais estável que os átomos separados.

Como eles se unem?

Nos compostos, os elétrons responsáveis pela ligação podem ser "distribuídos" de maneiras diferentes entre dois átomos. Na ligação chamada iônica, um átomo com baixa energia de ionização se une a outro com elevada afinidade eletrônica por meio de uma transferência de elétrons que origina dois íons de cargas opostas, os quais são atraídos por forças eletrostáticas. Na ligação chamada covalente, os dois átomos têm tendências iguais ou similares de perder ou ganhar elétrons, portanto, não acontece a transferência completa, ao invés disso, os elétrons são compartilhados pelos átomos.

Como saber quando a ligação é iônica ou covalente?

Em geral: (i) os elementos posicionados nos lados opostos da Tabela, como os Grupos 1A (exceto H) e 7A, se unem por meio de ligações predominantemente iônicas (exemplo: LiF, KCl); (ii) o hidrogênio forma hidretos predominantemente iônicos com os elementos do Grupo 1A e com alguns do Grupo 2A (exemplo: CaH_2, SrH_2 e BaH_2); (iii) ligações entre os elementos semimetálicos ou não metálicos são predominantemente covalentes (exemplo: SiC, HCl, BrCl, CO, N_2); iv) ligações entre metais não são iônicas nem covalentes, são conhecidas como ligações metálicas.

Existe algum critério quantitativo a esse respeito?

Sim, mas não totalmente inequívoco. A eletronegatividade é uma medida do poder de atração de um átomo sobre os elétrons que participam da ligação. Trata-se de um número adimensional numa escala que vai de 0,7 a 4,0. Os halogênios têm os valores mais altos e os metais alcalinos os mais baixos da Tabela (Fig. 4.1). Se a diferença entre as eletronegatividades dos átomos que vão formar a ligação for maior ou igual a 2,0, a ligação será predominantemente iônica, por outro lado, se a diferença for menor ou igual a 1,5, a ligação será predominantemente covalente.

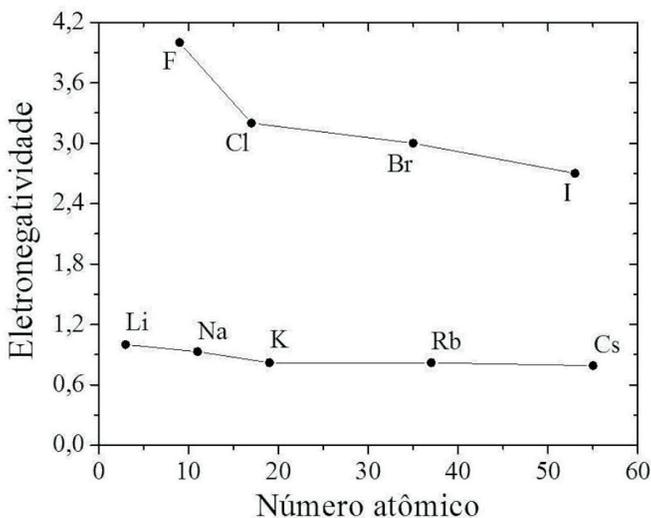



Figura 4.1 Variação da eletronegatividade nos metais alcalinos e nos halogênios.

Como podemos representar as ligações num composto?

A partir de uma ou mais estruturas (estruturas de ressonância) de Lewis. Nessas estruturas os átomos são representados pelos símbolos dos elementos, os elétrons de valência por pontos, os pares de elétrons compartilhados por linhas e os pares de elétrons não compartilhados por pares de pontos isolados. Segundo a Regra do Octeto, os átomos que formam parte da ligação ganham, perdem ou compartilham elétrons com o objetivo de completar suas camadas de valência e adquirir a configuração do gás nobre mais próximo na Tabela (Fig. 4.2). Observe nesta figura que a amônia tem um par de elétrons que compartilha com um íon hidrogênio (H^+) para formar o íon amônio. Essa ligação covalente é igual às outras três, mas recebe o nome de ligação covalente coordenada.

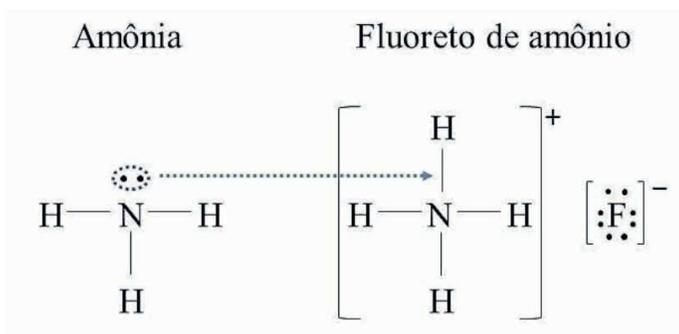



Figura 4.2 Estruturas de Lewis de um composto covalente e de um iônico.

Cabe mencionar que nem todos os compostos estáveis cumprem esta Regra, mesmo se nos restringirmos à combinação de elementos dos três primeiros períodos. Por exemplo,

o B no BF_3 tem seu octeto incompleto (6 elétrons de valência), enquanto que, o S no SF_6 tem seu octeto expandido (12 elétrons de valência) e ambos os compostos são relativamente estáveis (Fig. 4.3). Do terceiro período em diante, o átomo central de um composto é frequentemente cercado por mais de quatro pares de elétrons devido à inclusão dos orbitais d na sua camada de valência.

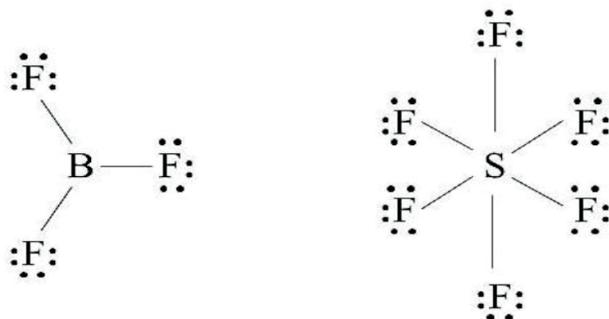



Figura 4.3 Estruturas de Lewis do trifluoreto de boro e do hexafluoreto de enxofre.

As estruturas de Lewis são reais?

São somente representações que auxiliam no estudo das ligações e na interpretação de resultados experimentais, por exemplo, na reatividade de um composto, no mecanismo de uma reação, na geometria molecular, etc. Observando a Figura 4.3, o leitor pode facilmente imaginar uma geometria trigonal plana com ângulos de ligação de 120º para o BF_3 e uma octaédrica com ângulos de ligação de 90º para o SF_6, porque nestas geometrias os átomos de flúor estão afastados à maior distância possível, minimizando assim, a repulsão entre suas nuvens eletrônicas. Um raciocínio análogo pode ser aplicado quando o átomo central estiver ligado a quatro ou cinco átomos (Fig. 4.4).

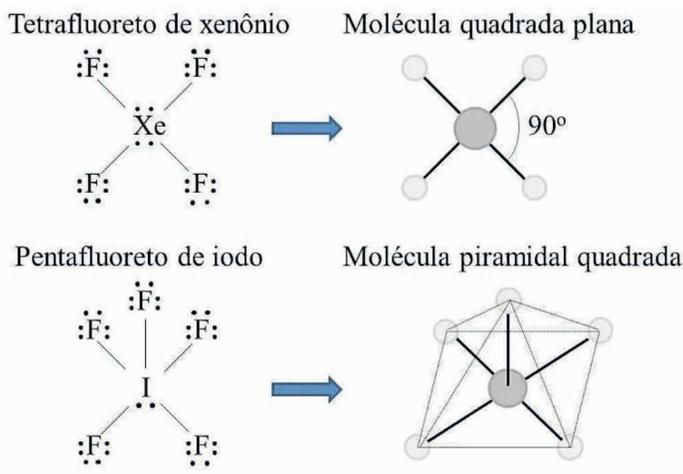



Figura 4.4 Estruturas de Lewis e geometria molecular.

O que são as estruturas de ressonância?

Algumas vezes é possível representar um composto com mais de uma estrutura de Lewis e cada uma delas é chamada estrutura de ressonância. Por exemplo, o ozônio (O_3) tem duas estruturas de ressonância "equivalentes" que cumprem a Regra do Octeto e a estrutura real não é nenhuma delas senão um híbrido (uma mistura) de ressonância (Fig. 4.5).

:Ö – O = Ö ⟷ Ö = O – Ö:

Figura 4.5 Estruturas de ressonância do ozônio.

Qual é a melhor representação entre várias estruturas de ressonância?

A melhor representação é a estrutura "mais estável", aquela que obedece a Regra do Octeto com as cargas formais dos átomos mais próximas de zero e as cargas formais negativas localizadas nos átomos mais eletronegativos. A carga formal de um átomo numa molécula ou num íon poliatômico estabelece um critério de avaliação entre diferentes estruturas plausíveis. Calcula-se a carga formal de um átomo (CF) por meio da Equação 4.1, onde EV é o número de elétrons de valência do átomo, EN é o número de elétrons não compartilhados e EM é a metade do número de elétrons compartilhados. Para esclarecer usaremos as estruturas do dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), íon cianato (OCN^-) e íon tiocianato (SCN^-) (Fig. 4.6). Observe que a soma das cargas formais nas moléculas é zero, enquanto que nos íons é igual às cargas dos íons.

$$CF = EV - (EN + EM) \qquad (4.1)$$

-1 0 1 / 0 0 0 / 1 0 -1

:Ö – C ≡ O: ⟷ Ö = C = Ö ⟷ :O ≡ C – Ö:

Mais representativa

-2 1 1 / -1 1 0 / 0 1 -1

:N̈ – N ≡ O: ⟷ N̈ = N = Ö ⟷ :N ≡ N – Ö:

Mais representativa

-1 0 0 / 0 0 -1 / 1 0 -2

[:Ö – C ≡ N:]⁻ ⟷ [:Ö = C = N̈:]⁻ ⟷ [:O ≡ C – N̈:]⁻

Mais representativa

-1 0 0 / 0 0 -1 / 1 0 -2

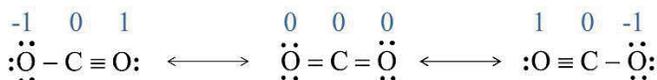
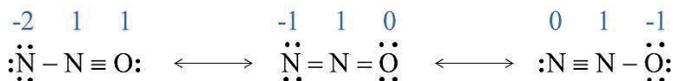
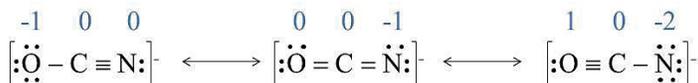
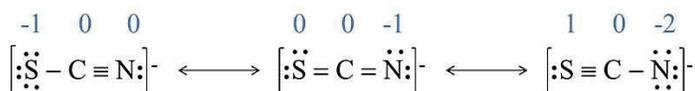
[:S̈ – C ≡ N:]⁻ ⟷ [:S̈ = C = N̈:]⁻ ⟷ [:S ≡ C – N̈:]⁻

Mais representativa

Figura 4.6 Cargas formais dos átomos nas moléculas e nos íons poliatômicos.

Por que arranjos atômicos como COO e NON não são estruturas de Lewis aceitáveis para as moléculas de CO_2 e N_2O, respectivamente?

Algumas vezes a análise da fórmula molecular conduz a uma estrutura de Lewis errada, principalmente, quando é difícil identificar o átomo central no arranjo atômico da molécula. O cálculo da carga formal também permite prever o arranjo mais favorável dos átomos numa molécula, ou seja, como eles estão ligados na molécula. Na Figura 4.7 observa-se que os arranjos COO e NON obedecem à Regra do Octeto, mas as cargas formais de seus átomos são relativamente elevadas se comparadas com os arranjos mais estáveis correspondentes da Figura 4.6. Além disso, as cargas formais positivas estão localizadas sobre o átomo mais eletronegativo, o oxigênio. Neste contexto, conclui-se que esses arranjos atômicos não são possíveis.

-2 2 0
C = O = O

-1 2 -1
N = O = N

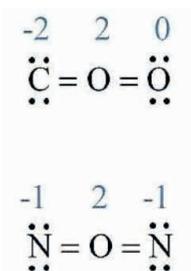



Figura 4.7 Cargas formais em arranjos atômicos inconsistentes com a realidade.

Quando uma ligação covalente é polar?

A polaridade é uma consequência da diferença de eletronegatividade entre os átomos, que causa uma distribuição assimétrica dos elétrons compartilhados. Deste modo, o átomo mais eletronegativo adquire uma carga parcial negativa, enquanto que o outro fica com uma deficiência de carga negativa (ou carga parcial positiva) (Fig. 4.8).

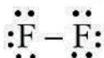
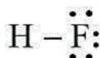



Figura 4.8 Polaridade das ligações em moléculas diatômicas.

Como explicar a analogia que se faz com um dipolo elétrico?

Por definição, um dipolo elétrico consiste de duas cargas iguais de sinais contrários, separadas por uma distância constante. A magnitude de um dipolo chamada momento do dipolo é o produto da carga pela distância e sua unidade é o Debye (1 D = $3{,}34\times10^{-30}$ C m). Uma molécula diatômica formada por átomos diferentes cumpre esses requisitos. No caso do $HF_{(g)}$, o momento dipolar e o comprimento da ligação obtidos experimentalmente são 1,82 D e 0,092 nm, respectivamente. Portanto, a densidade de carga parcial (δ) será $6{,}61\times10^{-20}$ C, ou seja, 0,413 vezes a carga do elétron ($1{,}6\times10^{-19}$ C).

Polaridade e polarizabilidade são sinônimas?

Não. A polarizabilidade de um átomo ou íon (geralmente um ânion) é a capacidade de sua nuvem eletrônica ser distorcida ou deformada pela presença de um campo elétrico, tal como aquele gerado por um íon vizinho (geralmente um cátion) chamado de polarizante. A polarização tem uma consequência direta na natureza da ligação. Quanto maior for o grau de polarização, maior será a concentração eletrônica na região internuclear (os elétrons passam mais tempo entre os dois núcleos) aumentando o caráter covalente da ligação. As Regras de Fajans a seguir resumem os fatores que favorecem a polarização e, portanto, a covalência: (i) quanto mais polarizante for o cátion, mais covalente será a ligação. O poder polarizante de um cátion aumenta com o aumento de sua relação carga/raio. No caso dos alcalinos, o poder polarizante aumenta na seguinte ordem: $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$; (ii) quanto mais polarizável for o ânion, mais covalente será a ligação. A polarizabilidade de um ânion aumenta com o aumento do raio e da carga. No caso dos halogênios, a polarizabilidade aumenta na seguinte ordem: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. De (i) e (ii) concluímos que a ligação no LiI tem maior caráter covalente que no CsF; (iii) a polarização da ligação aumenta quando a configuração eletrônica do cátion não é a de um gás nobre (Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Cu^+, Ce^{3+}, Eu^{2+}). Isso ocorre porque esses cátions apresentam maiores Z_{ef}. Elétrons em uma configuração de gás nobre blindam mais eficientemente a carga nuclear, portanto, os cátions são menos polarizantes.

O comprimento de uma ligação é soma dos raios covalentes?

O comprimento de uma ligação (distância internuclear) é determinado experimentalmente por diferentes técnicas. Em moléculas diatômicas homonucleares (formadas por dois átomos iguais), o raio covalente é a metade do comprimento da ligação e podemos considerá-lo como o raio atômico. Nas outras moléculas diatômicas, a soma dos raios covalentes (determinados a partir de moléculas diatômicas homonucleares) pode ser diferente do comprimento da ligação. Esta inconsistência surge do fato que o raio efetivo não é constante.

Uma molécula com ligações polares é uma molécula polar?

Não necessariamente, porque a polaridade molecular leva em conta a soma vetorial dos dipolos associados às ligações. Dependendo da geometria molecular, o dipolo resultante pode ser diferente ou igual a zero. Por exemplo, H_2O, CO_2 e HCN são moléculas triatômicas que têm ligações polares. A primeira apresenta geometria molecular angular e momento dipolar, as outras duas são moléculas lineares, mas no HCN o átomo central está unido a átomos diferentes, portanto, tem um momento dipolar diferente de zero (Fig. 4.9).

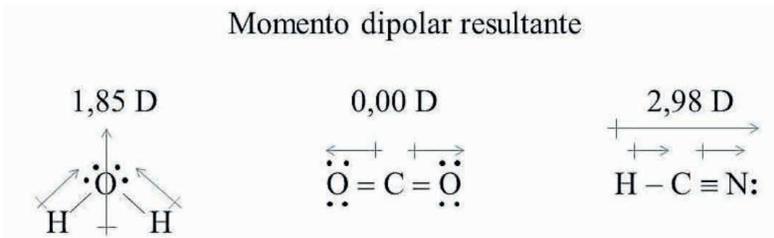



Figura 4.9 Ligações, geometria e polaridade das moléculas de H_2O, CO_2 e HCN.

Como saber se uma ligação é fácil ou difícil de quebrar?

A estabilidade de uma ligação em moléculas simples pode ser avaliada numericamente pela ordem de ligação (OL), a qual é definida pela Equação 4.2. Quanto maior for a ordem de ligação entre dois átomos, mais forte e mais curta será a ligação (Fig. 4.10).

$$OL = \frac{\text{número de pares de elétrons compartilhados nas ligações entre dois átomos}}{\text{número de ligações entre esses átomos}} \quad (4.2)$$

OL = 1   OL = 2   OL = 3

H – H   O = O   :N ≡ N:

OL = 1,5

[O=O–O ⟷ O–O=O]

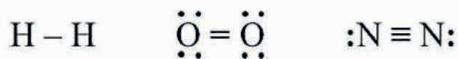
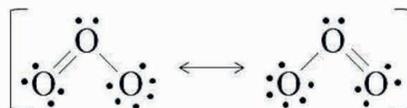



Figura 4.10 Ordens de ligação nas moléculas de H_2, O_2, N_2 e O_3.

Como podemos explicar as ligações covalentes usando os orbitais atômicos?

Segundo a Teoria da Ligação de Valência (TLV), a ligação é formada pela superposição dos orbitais de dois átomos. Deste modo, uma ligação simples (apenas um par de elétrons compartilhados entre dois átomos) é formada pela superposição de orbitais s no H_2, de s com p no HF e de p com p no F_2. Tal superposição permite que os elétrons compartilhados passem a maior parte do tempo num espaço comum entre os dois núcleos. A Figura 4.11 ilustra a molécula de N_2, cuja ligação tripla está formada pela superposição dos três orbitais 2p de cada átomo de nitrogênio. A superposição frontal de dois orbitais p é chamada ligação sigma (σ) e a lateral é chamada ligação pi (π).

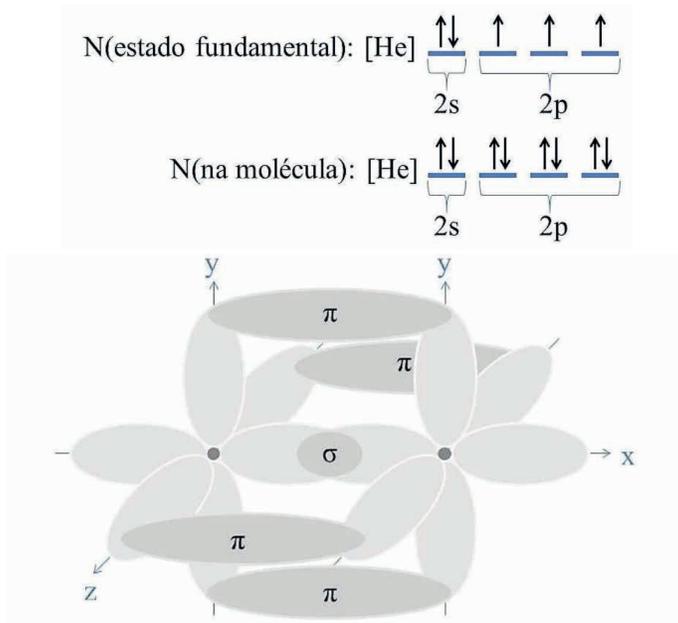



Figura 4.11 Ligação tripla formada por uma σ e duas π.

Como podemos descrever as ligações nas moléculas poliatômicas?

Como vimos a molécula de BF_3 apresenta geometria trigonal plana, isto é, o átomo de B no centro de um triângulo equilátero e os átomos de F posicionados nos vértices desse triângulo. A disposição espacial dos orbitais atômicos s e p do B não permite representar corretamente o BF_3, mas como esses são funções matemáticas é possível combiná-las (misturar os orbitais atômicos de similar energia) para obter orbitais híbridos que satisfaçam a direcionalidade das ligações entre o F e o B. A hibridização de um orbital s com dois orbitais p origina três orbitais híbridos chamados sp^2 (Fig. 4.12). Repare as três ligações σ formadas pelas superposições dos orbitais híbridos sp^2 do átomo de B com os orbitais atômicos p dos átomos de F.

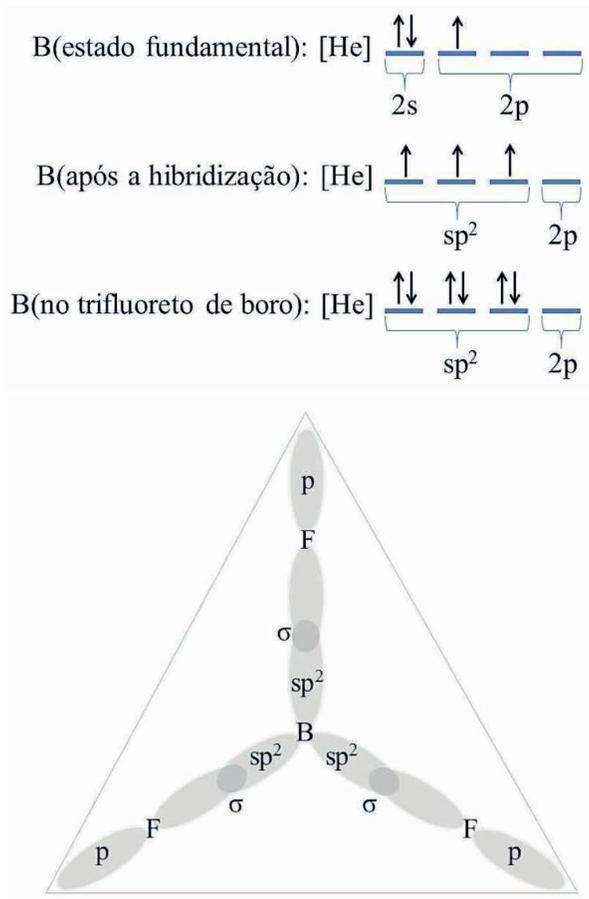



Figura 4.12 Hibridização dos orbitais atômicos do B na molécula de BF_3.

Por outro lado, a molécula de metano (CH_4) é tetraédrica, o que significa o átomo de C está localizado no centro de um tetraedro regular e os quatro átomos de hidrogênio estão posicionados nos vértices do tetraedro. A hibridização de um orbital s com três orbitais p gera quatro orbitais híbridos chamados sp^3 (Fig. 4.13). Repare as quatro ligações σ formadas pelas superposições dos orbitais híbridos sp^3 do átomo de C com os orbitais atômicos s dos átomos de H.

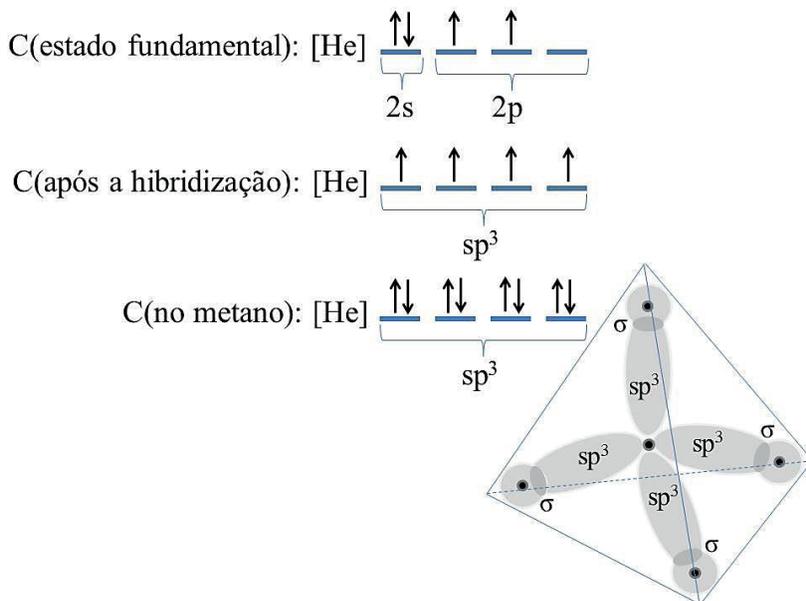



Figura 4.13 Hibridização dos orbitais atômicos do C na molécula de CH_4.

Quanta energia é necessária para quebrar uma ligação numa molécula?

A energia necessária é a energia de dissociação. Esta é uma medida da força da ligação entre dois átomos e depende principalmente dos átomos e do número de ligações entre eles. A ordem das forças de ligação é a seguinte: covalente simples < covalente dupla < covalente tripla. Isto significa que quanto mais elétrons estejam comprometidos na ligação, mais forte será a ligação e, portanto, mais difícil será separar os átomos. Por exemplo, a energia de dissociação da ligação tripla (1 σ e 2 π) no etino (HC≡CH) (Fig. 4.14) é maior que a dupla (1 σ e 1 π) no eteno ($H_2C{=}CH_2$) e esta, por sua vez, maior que a simples (1 σ) no etano ($H_3C{-}CH_3$).

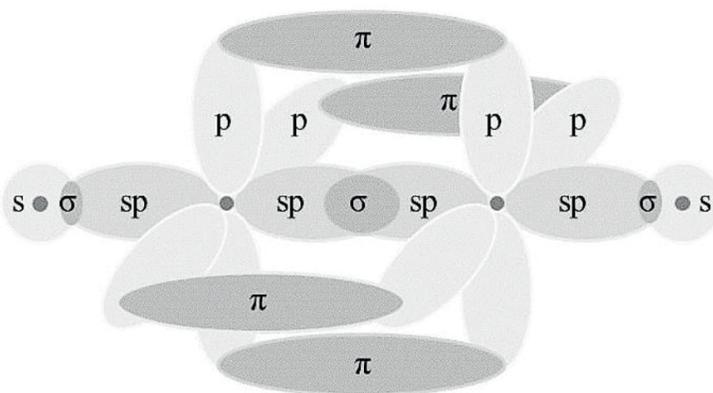



Figura 4.14 Orbitais atômicos e híbridos formando ligações σ e π na molécula do etino.

Como explica a TLV o paramagnetismo observado na molécula de oxigênio?

Não explica. Segundo a TLV, os dois átomos de oxigênio (O: $[He]2s^22p^4$) emparelham seus elétrons quando formam uma ligação dupla, resultando assim numa molécula diatômica diamagnética. Para interpretar as observações experimentais devemos usar a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). Nesta teoria todos os elétrons ocupam orbitais chamados orbitais moleculares que resultam da combinação de orbitais atômicos, isto significa que as funções de onda dos orbitais atômicos são combinadas matematicamente (soma ou subtração de funções) para produzir as funções de onda dos orbitais moleculares. Deste modo surgem os orbitais moleculares ligantes (σ_{1s}, σ_{2s}, σ_2p_x, π_y e π_z), cujos elétrons estabilizam a ligação na molécula e, em igual número, os antiligantes (σ_{1s}*, σ_{2s}*, π_y*, π_z* e σ_2p_x*), cujos elétrons a desestabilizam. Para avaliar a força de uma ligação ou a estabilidade de uma molécula, a TOM define a ordem de ligação com a Equação 4.3. Em uma molécula diatômica, uma OL igual a zero indica que não há atração entre os dois átomos, portanto, a molécula não existe, como no caso de He_2, Be_2 e Ne_2. Por outro lado, quanto maior for a OL entre os dois átomos, mais forte será a ligação e isso confirma, por exemplo, porque F_2 (OL = 1) é mais reativo que O_2 (OL = 2).

$$\text{OL} = \frac{\text{número de elétrons nos OM ligantes} - \text{número de elétrons nos OM antiligantes}}{2} \qquad (4.3)$$

Em nosso caso particular, a Figura 4.15 revela que a molécula de O_2 tem dois elétrons desemparelhados nos OM antiligantes $(\pi_y^*)^1$ e $(\pi_z^*)^1$, portanto ela é paramagnética.

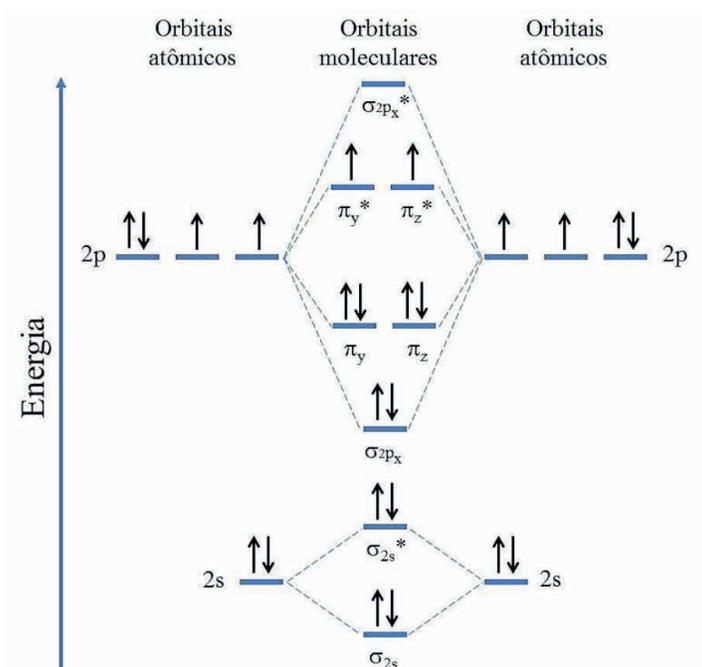



Figura 4.15 Diagrama de níveis de energia dos orbitais para a molécula de O_2.

5. OS SÓLIDOS

O que é um sólido?

Um sólido é uma substância (ou mais) constituída por átomos, íons ou moléculas agregadas em uma estrutura rígida com forma e volume definidos à temperatura constante.

Por que alguns são coloridos e outros não?

Uma substância apresenta-se colorida quando ela absorve (seus elétrons) uma fração da luz do espectro visível (faixa do espectro eletromagnético cujo comprimento de onda vai de 740 nm (luz vermelha) até 380 nm (luz violeta)) e reflete o resto. Por exemplo, quando observamos uma substância com luz branca (mistura de todos os comprimentos de onda do espectro visível), como a emitida por uma lâmpada ou pelo sol, pode acontecer que: i) a substância absorva alguns comprimentos de onda da luz incidente e reflita o resto, portanto, ela apresenta-se colorida; ii) a substância absorva toda a luz incidente, portanto, ela apresenta-se preta; iii) a substância não absorva a luz incidente e somente a reflita, portanto, ela mostra-se branca.

Qual é a diferença estrutural entre sólidos cristalinos e amorfos?

Nos cristalinos, as partículas constituintes estão posicionadas em um arranjo tridimensional ordenado com um padrão repetitivo ao longo de toda a extensão do sólido. Esta estrutura permite identificar uma cela unitária, isto é, a menor unidade estrutural que por repetição reproduz a rede cristalina. Existem somente sete tipos de células unitárias (sistemas cristalinos) e catorze maneiras diferentes de dispor regularmente as partículas nelas (retículos de Bravais). Exemplos típicos de sólidos cristalinos são os metais, os óxidos e os sais (Fig. 5.1).

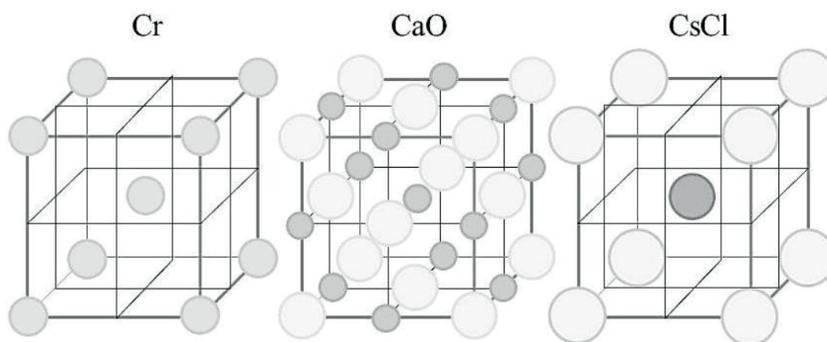



Figura 5.1 Ilustração de celas unitárias cúbicas. Cátions Ca^{2+} e Cs^{+} em menor tamanho.

Nos amorfos, as partículas estão desordenadas e a estrutura apresenta pouca ou nenhuma regularidade, por exemplo, os vidros (Fig. 5.2), os plásticos e as borrachas

(também chamadas de elastômeros). Mas cabe mencionar que alguns sólidos que aparentam ser amorfos podem ser microcristalinos.

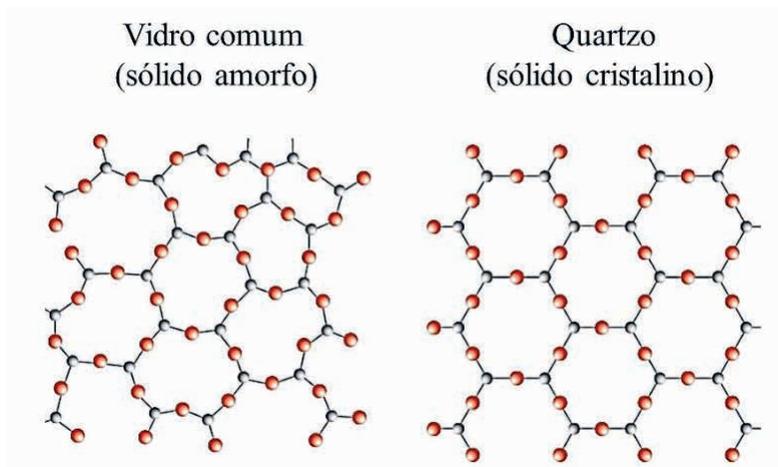



Figura 5.2 Representação bidimensional do SiO_2. Átomos de Si em menor tamanho.

Como podem ser diferenciados fisicamente?

Os cristalinos apresentam superfícies planas ou faces com ângulos definidos entre si. Os amorfos carecem de faces e apresentam superfícies rugosas e pouco definidas.

E, com relação às suas propriedades físicas?

Nos sólidos amorfos, devido à estrutura desordenada, não há um bom aproveitamento do espaço interno e a intensidade das forças de atração entre as partículas varia através do sólido. Portanto, eles são menos densos e apresentam amplos intervalos de fusão quando comparados com os sólidos cristalinos.

Uma mesma substância pode apresentar diferentes estruturas cristalinas?

Sim, o fenômeno é chamado de polimorfismo. Por exemplo, o ZnS apresenta duas estruturas cristalina diferentes: a esfarelita (cúbica) e a wurtzita (hexagonal), enquanto que o TiO_2 tem três diferentes: o rutilo (tetragonal), a anatase (tetragonal) (Fig. 5.3) e a bruquita (ortorrômbica). Embora a composição química seja a mesma, as propriedades físico-químicas dos polimorfos podem ser bem distintas.

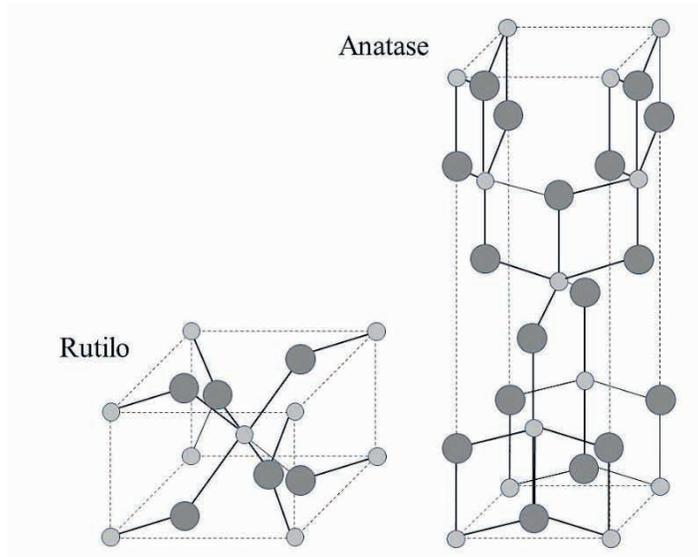



Figura 5.3 Dois polimorfos do TiO_2. Cátion Ti^{4+} em menor tamanho.

Como são classificados os sólidos cristalinos?

De acordo com os tipos de partículas que formam a rede tridimensional e as forças atrativas entre elas. Assim temos os sólidos iônicos, moleculares, metálicos e covalentes. Nos iônicos, cátions e ânions são atraídos por forças eletrostáticas. Nos moleculares, moléculas permanecem unidas por forças intermoleculares. Nos metálicos, cátions se mantêm juntos por meio de seus elétrons de valência deslocalizados que atenuam a repulsão entre eles. Nos covalentes, átomos de elementos não metálicos estão ligados covalentemente entre si (Fig. 5.4).

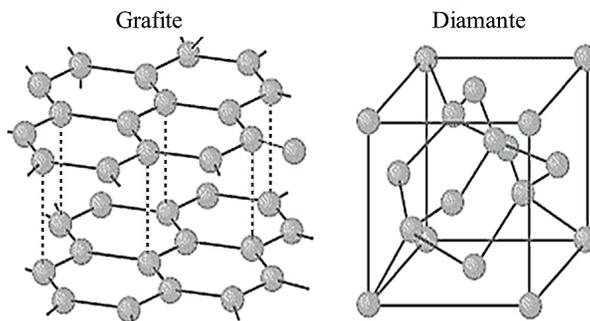



Figura 5.4 Dois alótropos do carbono representando os sólidos covalentes.

A alotropia se refere às diferentes formas que se apresenta uma substância simples (elemento químico) em um mesmo estado da matéria. O carbono tem vários alótropos, como o diamante, o grafite, o grafeno e os fulerenos, entre outros.

Quais são os tipos de sólidos comumente presentes no cotidiano?

Sólidos amorfos: PVC (policloreto de vinila), polibutadieno, poliestireno, vidros, etc.

Sólidos iônicos: MgO, CaO, NaCl, etc.

Sólidos moleculares: I_2, S_8, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarose), H_2O (gelo), CO_2 (gelo seco), etc.

Sólidos metálicos: Cu, Zn, Al, etc.

Sólidos covalentes: C (grafite e diamante), SiC, SiO_2, etc.

De que dependem as propriedades físicas dos sólidos cristalinos?

Dependem da natureza das partículas, da intensidade das forças de atração entre elas e do arranjo geométrico na rede cristalina. Em geral, quanto mais intensas forem as forças de atração, maiores serão os pontos de fusão e quanto melhor for o aproveitamento do espaço na rede cristalina, mais densos serão os sólidos. É importante mencionar que a densidade é comumente associada com a dureza, no entanto, a primeira propriedade por si só não determina a segunda (Fig. 5.5).

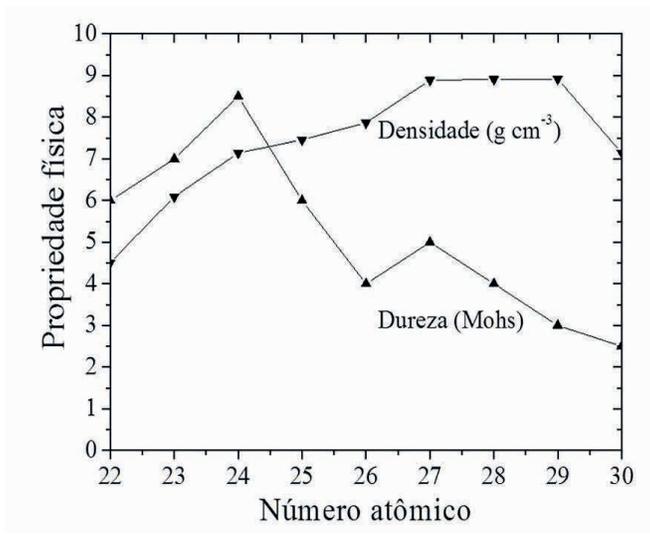



Figura 5.5 Densidade e dureza dos metais de transição do quarto período da Tabela.

Como varia a intensidade das forças eletrostáticas entre os íons?

A energia reticular ou de rede, definida como a energia necessária para separar completamente um mol de um sólido iônico em íons em fase gasosa, é uma medida de quão firmemente os íons são mantidos unidos na rede cristalina, ou seja, da sua estabilidade. A energia reticular (E_{ret}) pode ser estimada pela equação de Born-Mayer (Eq. 5.1), na qual N_A é o número de Avogadro, e é igual à carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8{,}854\times10^{-12}$ C^2 m^{-1}), A é a constante de Madelung (um valor entre 1,6 e 2,6 dependendo da geometria do cristal), d é uma constante (normalmente 0,0345 nm), Z^+ e Z^- são as cargas do

cátion e do ânion e r_o é a soma de seus raios. Observa-se que a energia reticular aumenta conforme o aumento da carga e a proximidade dos íons.

$$E_{ret} = \frac{-N_A A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{d}{r_o}\right) \quad (5.1)$$

A Figura 5.6 mostra a diminuição da energia reticular nos cloretos e sulfetos alcalinos com o aumento do raio do cátion. Como os raios do Cl^- e do S^{2-} são muito próximos, fica claro também o aumento expressivo da energia reticular com o aumento da carga do ânion.

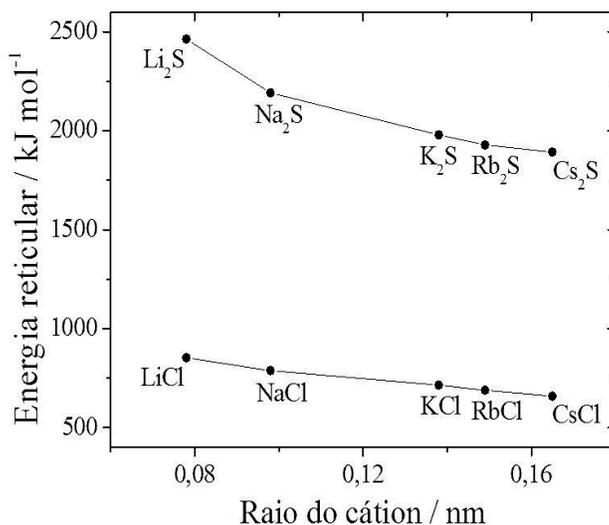



Figura 5.6 Variação da energia reticular com o raio dos íons dos metais alcalinos.

Qual a sua relação com o ponto de fusão?

Estão diretamente relacionados, quanto maior for a energia reticular, maior será a energia necessária para separar os íons e desmanchar a rede cristalina, portanto, maior será o ponto de fusão (Tab. 5.1).

Substância	Energia Reticular (kJ/mol)	Ponto de fusão normal (ºC)
MgO	3850	2800
CaO	3414	2614
SrO	3217	2531
BaO	3114	1923

Tabela 5.1 Energias reticulares e pontos de fusão dos óxidos dos metais do 2º grupo.

Como varia a intensidade das forças intermoleculares?

Existem três tipos de forças intermoleculares: de dispersão de London, de dipolo-dipolo e de ligação de hidrogênio (Fig. 5.7). Todas elas são de atração eletrostática entre

cargas parciais permanentes ou induzidas nas moléculas. As forças de dispersão ocorrem com todas as moléculas e serão mais intensas quanto maior for a massa molecular. As forças dipolo-dipolo acontecem com moléculas polares e serão mais intensas quanto maior for o momento dipolar da molécula. As ligações de hidrogênio advêm de moléculas polares que contêm ao menos uma ligação H-N, H-F ou H-O e são as mais intensas das três forças intermoleculares.

Dispersão de London

δ^+ I — I δ^- --- δ^+ I — I δ^-

Dipolo - dipolo

δ^+ H–Cl δ^- ------ δ^+ H–Cl δ^-

Ligação de hidrogênio

δ^+ H-F δ^- ------- δ^+ H-F δ^-

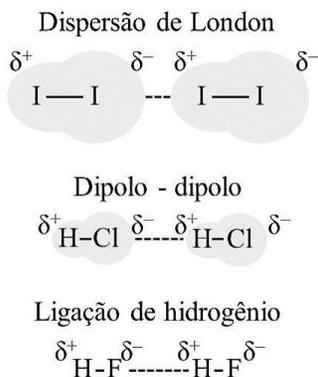



Figura 5.7 Forças intermoleculares nos sólidos.

Como varia a intensidade das forças de atração nas ligações metálicas?

Uma vez que os elétrons deslocalizados são os responsáveis por estabilizar a rede cristalina, quanto maior for o número de elétrons de valência, mais forte será a ligação metálica. Assim, a ligação é muito mais forte nos metais do grupo 6B do que nos metais dos grupos 1A e 2A da Tabela Periódica.

Como varia a intensidade das forças de atração entre os átomos dos sólidos covalentes?

Átomos unidos covalentemente formam uma rede tridimensional que se estende por todo o sólido. A estabilidade da rede depende da intensidade das forças das ligações e do grau de entrelaçamento ou reticulação. A ordem das forças das ligações simples é a seguinte: Si-O > C-C > C-Si. Se comparados com muitos dos metais (Fig. 5.5), estes sólidos são relativamente menos densos e mais duros (Tab. 5.2).

	SiO_2 (quartzo)	**SiC (carborundum)**	**C (diamante)**
Densidade (g cm^{-3})	2,63	3,21	3,52
Dureza (Mohs)	7,0	9,0	10

Tabela 5.2 Propriedades físicas de alguns sólidos covalentes.

Como acontece a fusão de um sólido cristalino?

À medida que se fornece calor ao sólido, as partículas que formam a rede começam a vibrar com maior amplitude em torno de suas posições de equilíbrio. As vibrações vão alcançando sua amplitude máxima e o calor adicionado é utilizado para vencer as forças de atração e distanciar as partículas umas das outras. Assim, a quantidade de sólido vai diminuindo e a de líquido vai aumentando gradualmente.

Como está relacionado o ponto de fusão normal e o calor de fusão molar?

O ponto de fusão normal é a temperatura na qual uma substância passa do estado sólido ao estado líquido à pressão de 1,0 atm. O calor de fusão molar é a quantidade de calor necessária para fundir um mol de um sólido. Ambas as propriedades refletem as forças de atração entre as partículas do sólido. Por exemplo, os sólidos iônicos apresentam pontos de fusão e calores de fusão maiores que os dos sólidos moleculares (Tab. 5.3).

Substância	**Ponto de fusão normal (ºC)**	**Calor de fusão molar (kJ/mol)**	**Forças entre partículas**
CCl_4	-22,9	2,69	Dispersão de London
H_2O	0,0	6,01	Ligações de hidrogênio
NaCl	801	28,2	Ligações iônicas
CaO	2614	52,3	Ligações iônicas

Tabela 5.3 Propriedades físicas no estado sólido.

6. OS LÍQUIDOS

O que é um líquido?

Líquido é uma substância (ou mais) constituída por átomos, moléculas ou íons, que flui espontaneamente, caracterizado por não apresentar forma definida, mas apenas volume próprio.

Quais são as principais propriedades físicas dos líquidos?

A densidade, a viscosidade e a tensão superficial. Estas são propriedades intensivas da matéria que dependem especialmente da natureza e da intensidade das forças de atração entre as partículas. A Figura 6.1 ilustra as propriedades mencionadas, no primeiro tubo de ensaio à esquerda, o CCl_4 é mais denso que a água. A curvatura das superfícies desses dois líquidos (meniscos côncavos) é uma consequência da tensão superficial. Nos outros dois tubos observa-se que a água escoa mais facilmente que o glicerol (comercialmente conhecido como glicerina), ou seja, este último é mais viscoso. A esfericidade das gotas é outra consequência da tensão superficial.

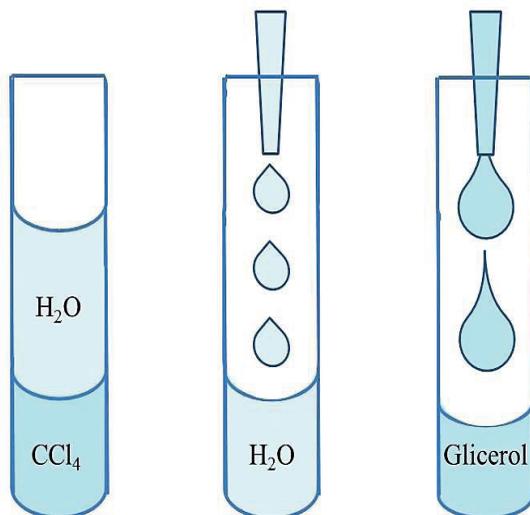



Figura 6.1 Ilustração das três propriedades principais dos líquidos.

Qual é a interpretação no nível molecular dessas propriedades?

A densidade é uma medida da compacidade e dá ideia do grau de concentração de moléculas e do aproveitamento do espaço entre as moléculas por unidade de volume. A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento e dá uma noção da dificuldade de movimentação interna das moléculas. A tensão superficial é a medida da resistência ao aumento de superfície como consequência de uma força intermolecular resultante

que vai da superfície para o interior do líquido. Assim, quanto maiores forem as forças intermoleculares, as moléculas ficarão mais próximas, se movimentarão com maior dificuldade e se aglomerarão de forma mais densa na superfície do líquido.

Como essas propriedades são medidas experimentalmente?

Existem vários métodos para cada uma delas, por exemplo, para a densidade temos o método do picnômetro, da balança, etc., para a viscosidade temos o método da esfera cadente ou de Stokes, do tubo capilar ou de Ostwald, do copo Ford, etc., para a tensão superficial temos o método do peso da gota, da ascensão capilar, do anel ou de Du Nouy, etc., além do uso de densímetros, viscosímetros e tensiômetros comerciais, respectivamente.

Como variam essas propriedades com a temperatura?

As três propriedades tendem a diminuir quando se aumenta a temperatura, como pode ser observado nas Figuras 6.2, 6.3 e 6.4. Quanto maior for a energia cinética das moléculas, maior será a probabilidade de vencer as forças intermoleculares.

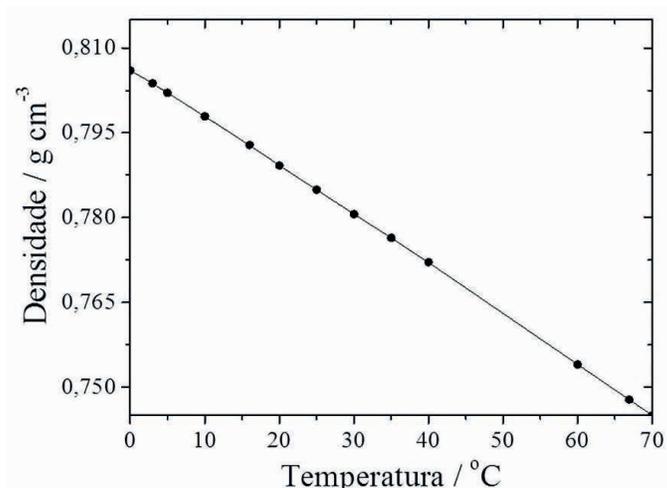



Figura 6.2 Variação da densidade do etanol com a temperatura.

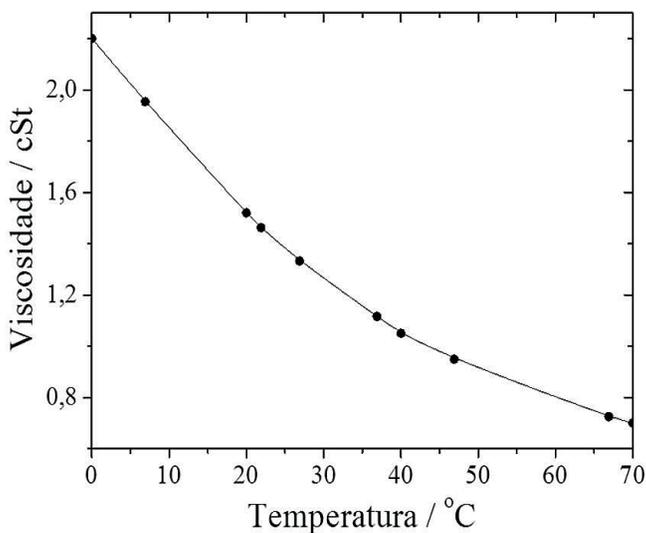



Figura 6.3 Variação da viscosidade do etanol com a temperatura.

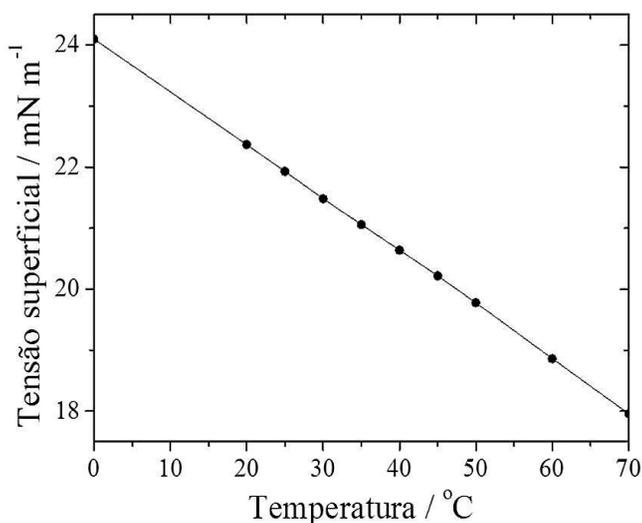



Figura 6.4 Variação da tensão superficial do etanol com a temperatura.

Falando de densidade, por que o gelo flutua na água?

A água apresenta um comportamento atípico, sua densidade começa a diminuir somente a partir de 4,0 ºC (Fig. 6.5), portanto, o gelo flutua porque sua densidade é menor do que a da água líquida. No gelo as moléculas formam um arranjo ordenado menos compacto comparado com o aglomerado de moléculas no líquido. Essa é uma característica incomum, porque a maioria das substâncias é mais densa no estado sólido do que no líquido.

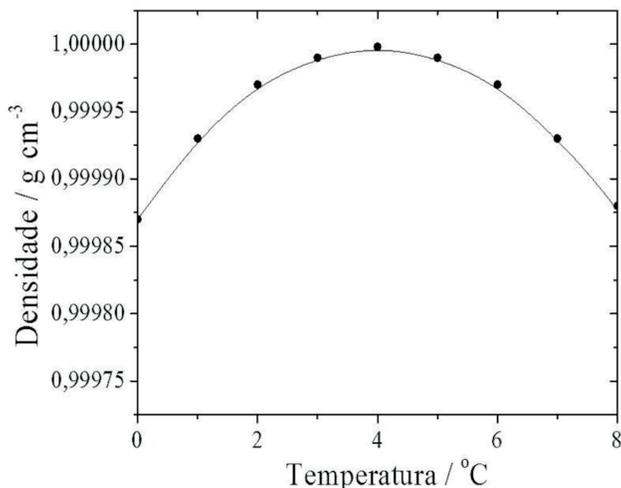



Figura 6.5 Variação da densidade da água em baixas temperaturas.

Falando de viscosidade, por que o etilenoglicol é mais viscoso que o etanol?

O etilenoglicol ($OH-CH_2-CH_2-OH$), por possuir maior número de hidroxilas, forma mais ligações de hidrogênio por molécula que o etanol (CH_3-CH_2-OH).

Falando de tensão superficial, por que as gotas de líquidos são esferoidais?

Este comportamento deve-se a um desequilíbrio das forças intermoleculares na superfície da gota. As moléculas no interior são atraídas igualmente em todas as direções, enquanto que, as da superfície sofrem uma força resultante para o interior, diminuindo a área superficial. Como uma esfera tem a menor área superficial por unidade de volume, a gota apresenta uma forma esferoidal.

Qual a diferença entre evaporação, ebulição e vaporização?

A evaporação acontece naturalmente na superfície de um líquido onde o vapor difunde para a atmosfera. Durante a evaporação as moléculas não escapam simultaneamente do líquido, aquelas na superfície com maiores energias cinéticas conseguem se “soltar” e passam primeiramente ao estado de vapor. Por outro lado, a ebulição é a formação contínua de bolhas de vapor no interior de um líquido e a vaporização é a passagem do estado líquido para o estado gasoso.

Qual é a diferença entre gás e vapor?

É normalmente aceito que à temperatura ambiente e pressão atmosférica, gás é uma substância que se encontra no estado gasoso e vapor é a fase gasosa de uma substância que se encontra no estado líquido ou sólido. De modo geral, o vapor precisa estar em contato com o líquido ou sólido que lhe deu origem.

Por que a evaporação de um líquido é acompanhada da absorção de calor?

De modo a manter constante a temperatura do líquido durante a sua evaporação. A saída das moléculas mais rápidas, deixando as mais lentas, ocasiona um decréscimo na energia cinética média das moléculas, o qual se manifesta na diminuição da temperatura. Para compensar este efeito, o líquido absorve calor do meio ambiente e o converte em energia cinética das moléculas.

Por que a água quente evapora mais rápido que a água fria?

Com o aumento da temperatura da água, mais moléculas terão energia cinética suficiente para vencer as ligações de hidrogênio e, portanto, mais moléculas poderão escapar da fase líquida por unidade de tempo (maior área colorida na Figura 6.6).

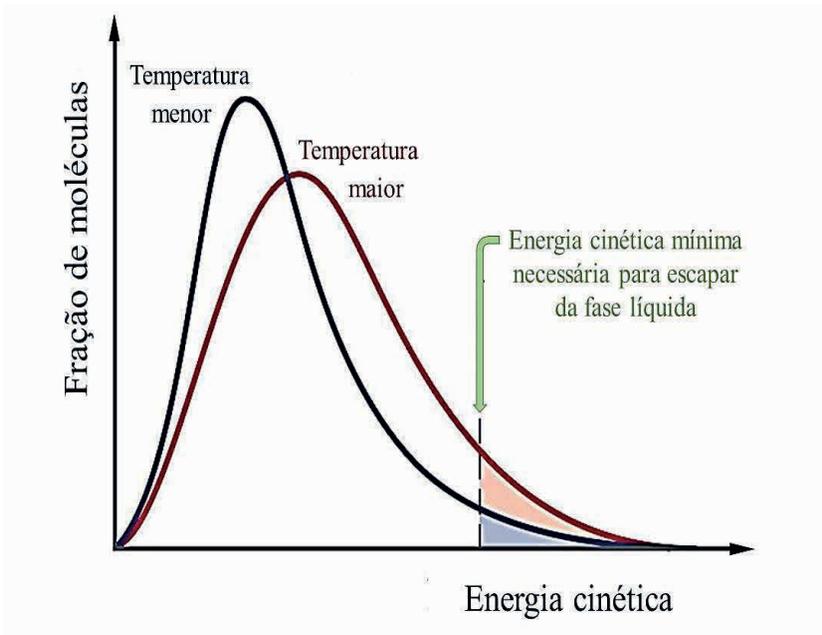



Figura 6.6 Curvas de distribuição de energia cinética das moléculas de um líquido em diferentes temperaturas.

Por que a água evapora mais lentamente que o etanol?

A água forma mais ligações de hidrogênio por molécula que o etanol, como resultado da maior interação (Fig. 6.7), a água entrará em ebulição a uma temperatura maior que aquela do etanol.

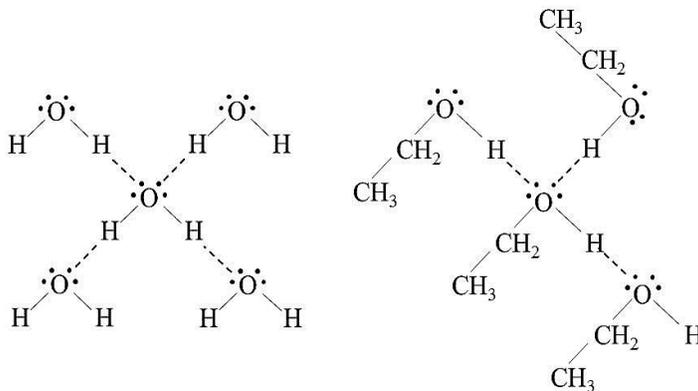



Figura 6.7 Ligações de hidrogênio nas moléculas de água e nas de etanol.

Por que uma solução aquosa de cloreto de sódio evapora-se mais lentamente que a água?

Este fato é uma consequência de pelo menos dois fatores: há menos moléculas de água na superfície da solução que na superfície da água pura e as forças de atração íon-dipolo (Fig. 6.8) são mais fortes que as ligações de hidrogênio.

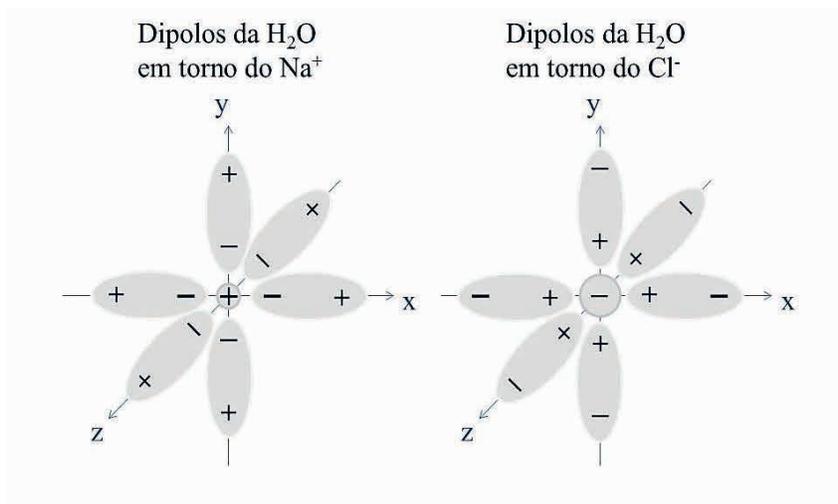



Figura 6.8 Interação íon-dipolo numa solução aquosa de NaCl.

O que se entende por pressão de vapor de um líquido?

Suponha que introduzamos um pouco de líquido dentro de um recipiente, logo depois o evacuamos (retiramos o ar até que o manômetro indique 0,00 atm) e o fechamos (Fig. 6.9). O líquido não se evapora totalmente e o vapor é o único componente no espaço livre do recipiente. À pressão interna exercida pelo vapor chamamos de pressão de vapor

do líquido. Esta é uma medida da tendência à evaporação e dizemos que quanto maior for a pressão de vapor, mais volátil será o líquido, no presente caso, o etanol é mais volátil do que a água.

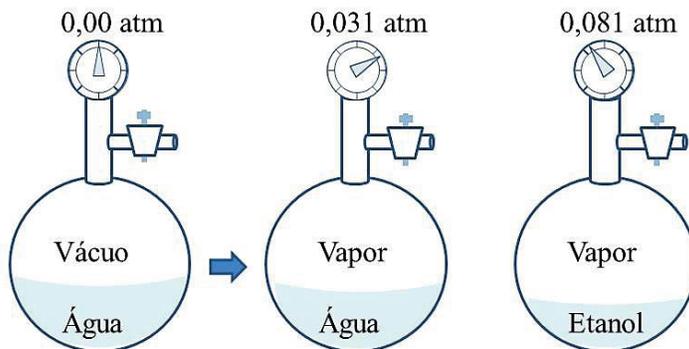



Figura 6.9 Ilustração do equilíbrio líquido-vapor a 25 ºC.

Qual é a interpretação do ponto de vista molecular?

É evidente que o nível da superfície do líquido num recipiente fechado não muda com o tempo à temperatura constante, portanto, deve haver um número determinado de moléculas no líquido e outro menor no vapor. Uma vez que existe uma distribuição de energias cinéticas das moléculas, tanto na fase líquida como na fase vapor, o número de moléculas que atravessam a superfície de um lado e do outro deve ser o mesmo por unidade de tempo (taxa de evaporação = taxa de condensação). Dizemos então que se estabeleceu um equilíbrio dinâmico.

Por que aumenta com o aumento da temperatura?

De acordo com a teoria cinética molecular, a pressão exercida pelo vapor é causada pelas colisões das moléculas com as paredes do recipiente que o contém. Quanto maior for a temperatura, maior será a energia cinética das moléculas e, portanto, maior a probabilidade destas vencerem as forças intermoleculares na fase líquida e passarem à fase vapor. Seguidamente, aumentam a frequência e a força das colisões com as paredes do recipiente e, deste modo, a pressão do vapor (Fig. 6.10).

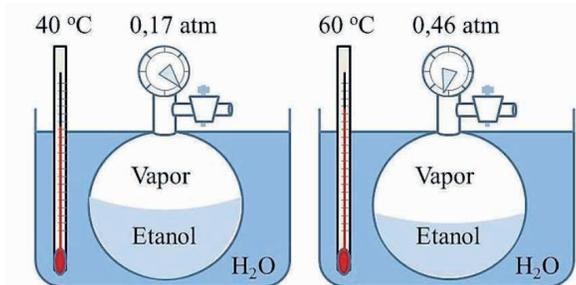



Figura 6.10 Medida da pressão de vapor do etanol em diferentes temperaturas.

Como é definido o ponto de ebulição de um líquido?

É a temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido se torna igual à pressão externa. Assim, o ponto de ebulição aumenta se a pressão externa aumenta e diminui se esta diminui. Quando a pressão externa é igual a 1,0 atm, o ponto de ebulição é chamado de normal (Fig. 6.11).

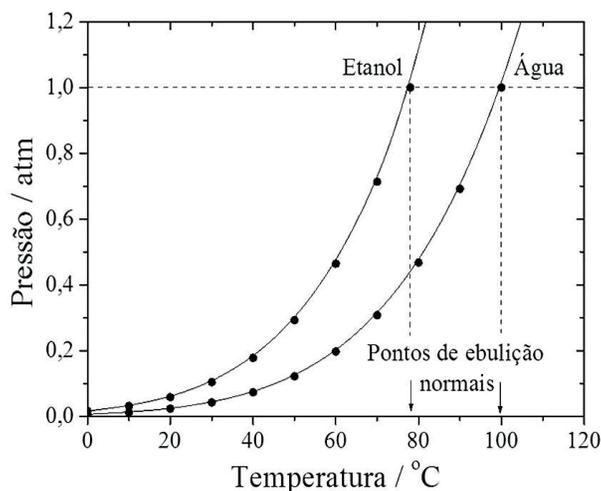



Figura 6.11 Variação da pressão de vapor com a temperatura.

Por que no ponto de ebulição a temperatura permanece constante?

Durante a vaporização o calor adicionado é usado para vencer as forças intermoleculares e distanciar as moléculas, em vez de aumentar a energia cinética média das moléculas na fase líquida.

Por que um líquido ferve e vaporiza sem dissociar suas moléculas?

As forças intermoleculares são bem mais fracas que as intramoleculares. Por exemplo, na água as ligações de hidrogênio entre as moléculas são muito mais fracas que as ligações covalentes entre os átomos.

Podem coexistir o líquido e seu vapor acima do ponto de ebulição normal?

Somente num recipiente fechado e até alcançar o ponto crítico (uma condição extrema de temperatura e pressão). Acima da temperatura e pressão críticas o líquido e seu vapor formam uma única fase conhecida como fluído supercrítico. O ponto crítico de uma substância reflete a intensidade das forças intermoleculares, por exemplo, a temperatura e pressão críticas da água (374 ºC e 219 atm) são maiores que as do etanol (243 ºC e 62 atm).

Qual a diferença entre o calor necessário para vaporizar um líquido e o calor de vaporização molar?

A quantidade de calor necessária para vaporizar um líquido depende da quantidade de líquido. O calor de vaporização molar (entalpia de vaporização) é a quantidade de calor que deve ser fornecida a um mol de líquido para transformá-lo totalmente em vapor. Quanto maior forem as forças intermoleculares no líquido, maior será o calor de vaporização molar. Por exemplo, o CCl_4 é um líquido com moléculas apolares que apresenta calor de vaporização molar (30 kJ mol^{-1}) menor do que da H_2O (40,7 kJ mol^{-1}).

Como pode ser calculado o calor de vaporização molar de um líquido?

A partir da equação de Clausius-Clapeyron (Eq. 6.1), onde só é necessária a medida da pressão de vapor em duas diferentes temperaturas. Nesta equação, P_1 e P_2 são as pressões às temperaturas T_1 e T_2, respectivamente, ΔH_{vap} é o calor de vaporização molar do líquido e, R (8,315 J K^{-1} mol^{-1}) é uma constante chamada constante dos gases ideais.

$$\ln\frac{P_1}{P_2} = \frac{-\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (6.1)$$

Como podem ser relacionados o ponto de ebulição normal e o calor de vaporização molar?

As duas são propriedades físicas intensivas que refletem as forças intermoleculares no líquido. Algumas generalizações são possíveis: nas substâncias apolares, quanto maior for a massa molar, maior será o ponto de ebulição normal e o calor de vaporização molar, como uma consequência do aumento das forças de dispersão de London. Por outro lado, nas substâncias polares, aquelas que apresentam ligações de hidrogênio têm maiores pontos de ebulição normal e calores de vaporização molar maiores que as outras de massas molares semelhantes (Tab. 6.1).

Substância	Ponto de ebulição normal (ºC)	Calor de vaporização molar (kJ/mol)	Forças intermoleculares
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ Butano	0	21,2	Dispersão de London
$CH_3CH_2OCH_3$ Etoximetano	9	26,5	Dipolo - dipolo
CH_3COCH_3 Acetona	55	30,9	Dipolo - dipolo
$CH_3CH_2CH_2OH$ Propanol	98	41,4	Ligações de hidrogênio
HCH_3COO Ácido acético	118	51,6	Ligações de hidrogênio

Tabela 6.1 Propriedades físicas de substâncias com massas molares similares.

O que acontece fisicamente quando resfriamos um líquido?

Para diminuir a temperatura do líquido devemos remover calor, permitindo assim a diminuição da energia cinética média das moléculas. Se suficiente calor for removido, a temperatura diminuirá até o ponto de solidificação onde a energia cinética média das moléculas permanecerá constante (Fig. 6.12).

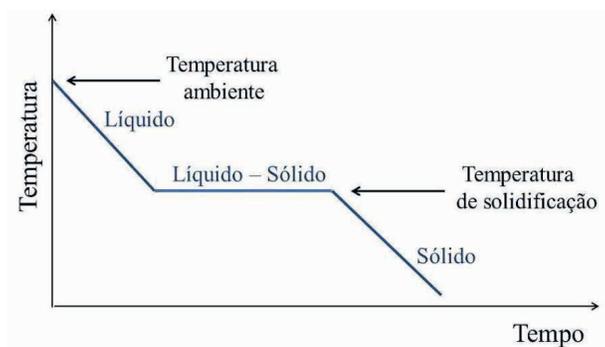



Figura 6.12 Curva de resfriamento de um líquido puro.

Por que no ponto de solidificação a temperatura permanece constante?

Durante a solidificação o calor removido (calor de solidificação) causa a diminuição da energia potencial média das moléculas. Estas se aproximam umas das outras e acabam "acomodando-se" no arranjo mais estável do estado sólido. Quando todo o líquido se solidifica, a temperatura diminui com a remoção de calor.

Como se define o calor de solidificação molar?

Também chamado de calor de congelamento molar, cristalização molar ou entalpia de solidificação, é a quantidade de calor que deve ser retirada para solidificar um mol de

um líquido. Este é numericamente igual ao calor molar de fusão (entalpia de fusão), mas com sinal trocado.

Como sabemos, uma substância pode apresentar diferentes fases, mas qual é a estável a uma dada pressão e temperatura?

Um diagrama de fases de uma substância é uma representação gráfica que mostra as condições de equilíbrio dinâmico existentes entre as diferentes fases e a estabilidade de cada uma delas em qualquer temperatura e pressão. Cada substância tem um diagrama de fases com suas próprias singularidades, mas a característica mais sobressalente é a presença de um ponto triplo (uma condição de temperatura e pressão onde o sólido, o líquido e o vapor podem coexistir em equilíbrio dinâmico). Para ilustrar mostramos o diagrama de fases do CO_2 (Fig. 6.13). Observe que a pressões menores que a do ponto triplo (5,19 atm), o CO_2 não existe em estado líquido. À pressão de 1,0 atm, a fase sólida está em equilíbrio com a gasosa a uma temperatura de -78,7 ºC (ponto de sublimação normal) e, a temperaturas maiores, o sólido (gelo seco) sublima em vez de fundir.

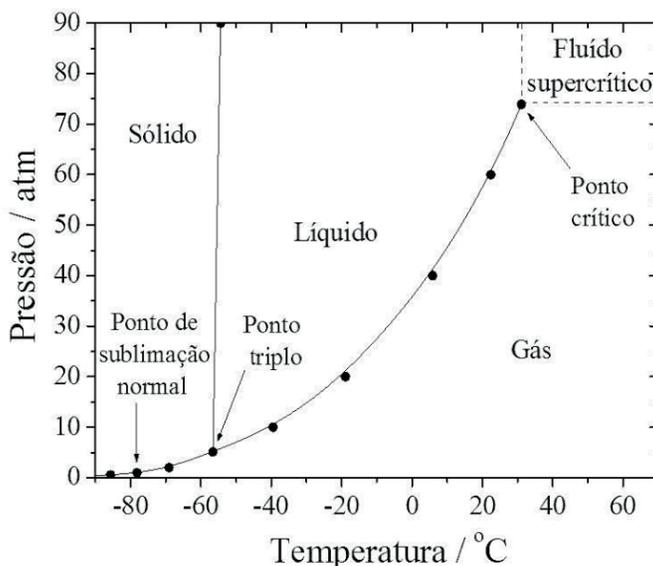



Figura 6.13 Diagrama de fases do CO_2.

Como representar as mudanças de fases nesse diagrama?

Este tipo diagrama pode ser bastante útil para acompanhar as mudanças de fases de uma substância com a variação de temperatura ou pressão. Por exemplo, a Figura 6.14 ilustra como mudam as fases do CO_2 com o aumento da temperatura à pressão constante (aquecimento isobárico a 25 atm). À pressão e temperatura do ponto A, o CO_2 é sólido. Quando aquecemos esse sólido sua temperatura aumenta até a intersecção com a curva de

equilíbrio sólido-líquido no ponto B. Neste ponto o sólido começa a fundir e a temperatura permanece constante até que todo o sólido seja transformado em líquido. Quando isto acontece, a temperatura do líquido aumenta até a intersecção com a curva de equilíbrio líquido-gás no ponto C. Neste ponto o líquido começa a ebulir e a temperatura permanece constante até que todo o líquido seja transformado em gás. Depois disso, a temperatura do gás aumenta até o ponto D.

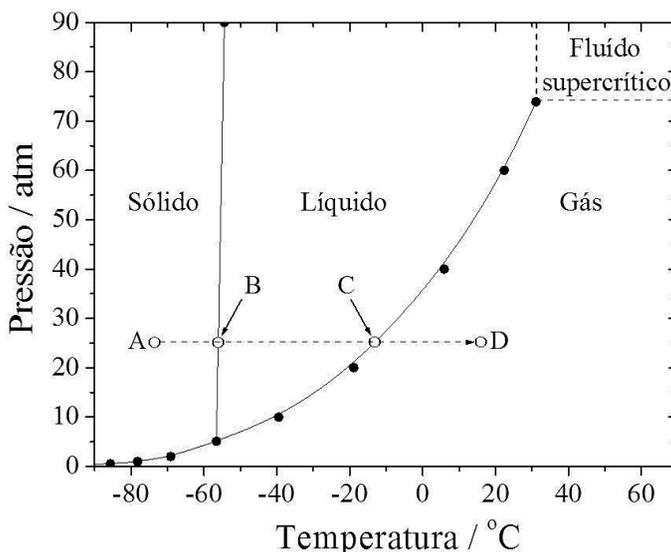



Figura 6.14 Mudanças de fases no CO_2 à pressão constante.

Quais as principais diferenças entre os diagramas do CO_2 e da H_2O?

O diagrama de fases do CO_2 representa de certa maneira os líquidos compressíveis, ou seja, aqueles que por aumento da pressão podem ser transformados em sólidos à temperatura constante (linha reta vertical contínua CD da Fig. 6.15). A H_2O apresenta um comportamento atípico por causa de suas ligações de hidrogênio e suas particularidades são: i) o seu ponto de congelamento diminui com o aumento da pressão (inclinação negativa da curva de equilíbrio líquido-sólido); ii) não é possível transformar água líquida em gelo aumentando a pressão à temperatura constante; iii) é possível fundir gelo aumentando a pressão à temperatura constante (linha reta vertical tracejada AB da Fig. 6.15). É importante mencionar que nos pontos de intersecção das retas CD e AB com suas respectivas curvas de equilíbrio líquido-sólido (ou sólido-líquido) a pressão aumentará somente quando a mudança de fase estiver completa.

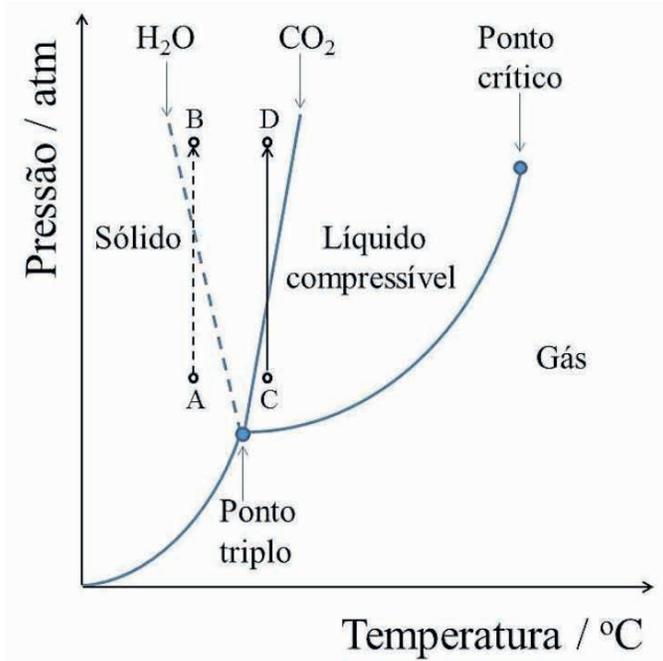



Figura 6.15 Ilustração das mudanças de fases no CO_2 e na H_2O à temperatura constante.

7. OS GASES

O que é um gás?

Gás é uma substância (ou mais) que se expande espontaneamente ocupando todo o espaço do recipiente que o contém, portanto, não tem forma definida nem volume próprio.

Como surgiu o modelo do gás ideal?

A maioria dos gases reais apresenta propriedades físicas semelhantes (expansibilidade, compressibilidade, difusividade e efusividade). O modelo de gás ideal representa os gases reais às temperaturas e pressões ordinárias e serve de comparação fora dessas condições.

Quais são as diferenças entre um gás real e o gás ideal?

Primeiramente, um gás real é qualquer gás que existe na natureza. Pode estar constituído por moléculas polares, apolares ou monoatômicas (gases nobres). As moléculas têm volumes próprios e interagem por meio de forças intermoleculares conforme se aproximam umas das outras. Por outro lado, um gás ideal (irreal) é um modelo de gás constituído por partículas puntiformes que se movimentam aleatoriamente, podendo colidir, mas não interagir entre si. Com esta simplificação foi possível explicar o comportamento dos gases em função da pressão (P), volume (V), temperatura (T) e número de mols (n).

Antes de tudo, para medir pressão usamos um barômetro ou um manômetro?

O barômetro é o dispositivo usado para medir a pressão atmosférica local (peso do ar por unidade de superfície) (Fig. 7.1) e o manômetro é um instrumento utilizado para medir a pressão de um gás ou de uma mistura gasosa contida num recipiente fechado.

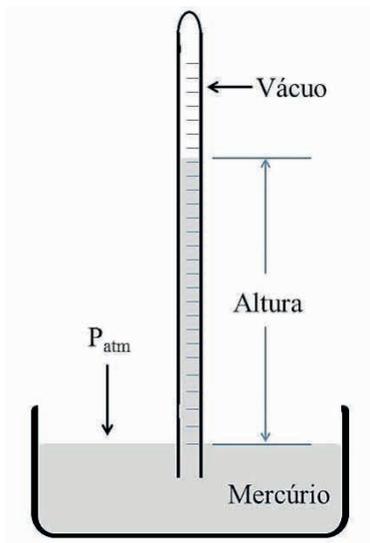



Figura 7.1 Ilustração do barômetro de Torricelli. Se a altura for 760 mm, a P_{atm} será igual a 1 atm.

Como as variáveis P, V, T e n estão relacionadas?

Estas variáveis estão relacionadas de diversas formas por meio de leis (Boyle, Charles, Gay-Lussac e Avogadro) que descrevem resultados experimentais sobre o comportamento dos gases.

Qual é o efeito da pressão sobre o volume de um gás?

A lei de Boyle afirma que o volume ocupado por uma determinada quantidade (n) de um gás mantido à temperatura constante é inversamente proporcional à pressão ($V \propto P^{-1}$) (Fig. 7.2), ou seja, o volume aumenta na mesma proporção que a pressão diminui e vice-versa (Fig. 7.3).

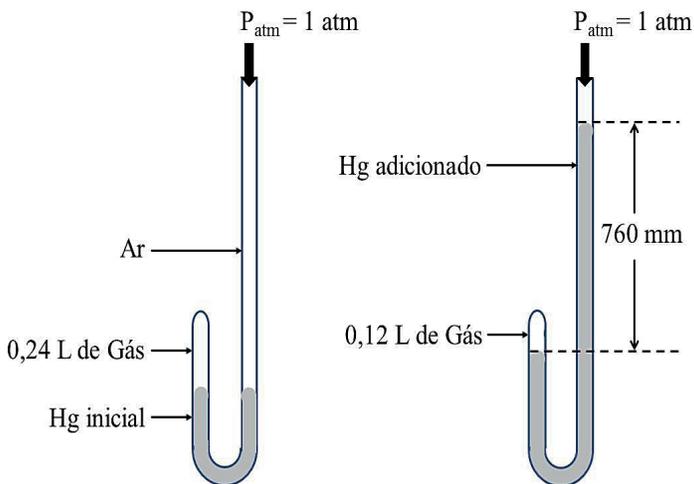



Figura 7.2 Ilustração do experimento de Boyle à temperatura ambiente. Aumento da pressão do gás (de 1 atm para 2 atm) pela adição de mercúrio.

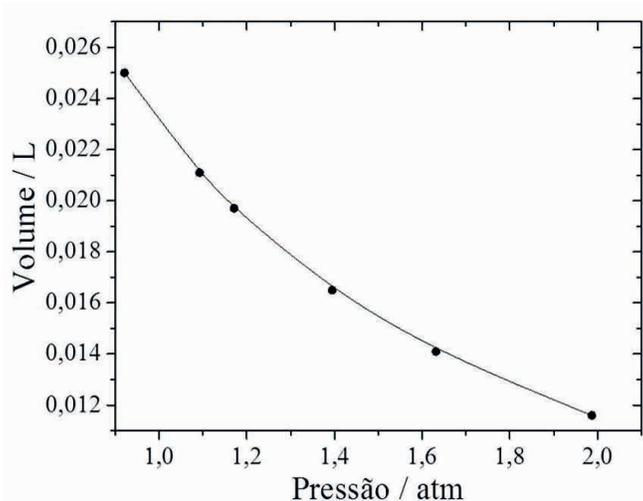



Figura 7.3 Demonstração da Lei de Boyle para H_2 a 25°C.

Como o produto é sempre igual a uma mesma constante, qualquer transformação isotérmica de uma condição inicial (i) para uma final (f) pode ser escrita de acordo com a Equação 7.1.

$$P_iV_i = P_fV_f \qquad (7.1)$$

Qual é o efeito da temperatura sobre o volume de um gás?

A lei de Charles estabelece que o volume ocupado por uma determinada quantidade (n) de um gás mantido à pressão constante é diretamente proporcional à temperatura absoluta ($V \propto T$), (Fig. 7.4).

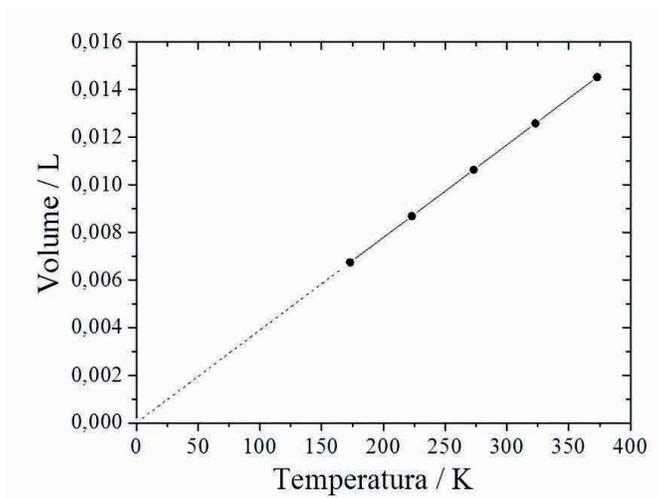



Figura 7.4 Demonstração da Lei de Charles para H_2 a 2 atm.

Como o quociente V/T é sempre igual a uma mesma constante, qualquer transformação isobárica de uma condição inicial para uma final pode ser escrita como na Equação 7.2.

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \qquad (7.2)$$

Como surgiu a escala de temperatura absoluta?

Surgiu dos resultados experimentais coletados por Charles. Lord Kelvin definiu o zero absoluto (0,0 K) como a temperatura na qual o volume do gás ideal é zero, ou seja, ele deixaria de existir. Felizmente, os gases reais não se comportam de modo ideal a temperaturas baixas e ressublimam ou liquefazem antes de chegar a essa temperatura.

Qual é o efeito da temperatura sobre a pressão de um gás?

A lei de Gay-Lussac afirma que a pressão exercida por uma determinada quantidade (n) de um gás mantido em volume constante é diretamente proporcional à temperatura absoluta ($P \propto T$), ou seja, a pressão aumenta na mesma proporção que a temperatura aumenta e vice-versa (Fig. 7.5).

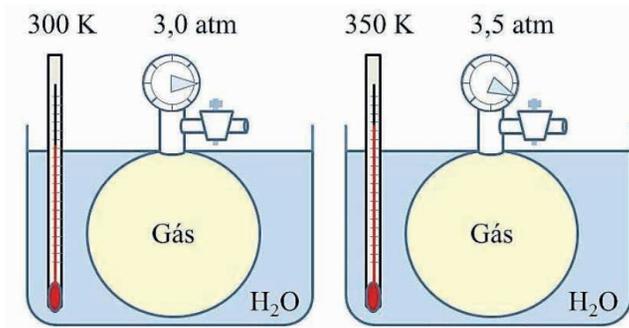



Figura 7.5 Aumento da pressão causado pelo aumento da temperatura.

Como o quociente P/T é sempre igual a uma mesma constante, qualquer transformação isocórica de uma condição inicial para uma final pode ser escrita como na Equação 7.3.

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \quad (7.3)$$

Qual é o efeito do número de mols sobre o volume de um gás?

A partir dos resultados de Gay-Lussac surgiu a lei de Avogadro, a qual expressa que o volume de um gás mantido à temperatura e pressão constantes é diretamente proporcional ao seu número de mols ($V \propto n$), ou seja, o volume aumenta na mesma proporção que o número de mols aumenta e vice-versa (Fig. 7.6).

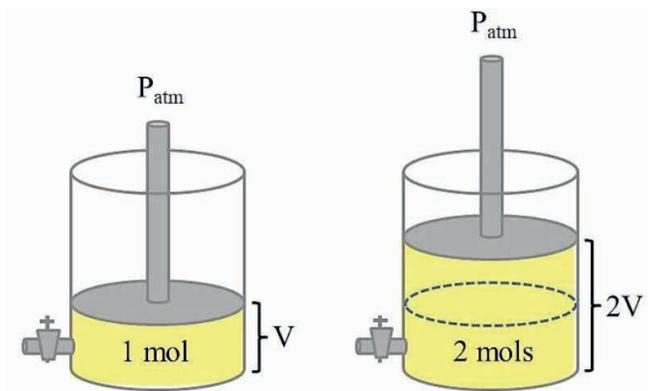



Figura 7.6 Aumento do volume causado pelo aumento do número de mols à temperatura ambiente.

Como o quociente V/n é sempre igual a uma mesma constante, qualquer variação de uma condição inicial para uma final à T e P constantes pode ser escrita como na Equação 7.4.

$$\frac{V_i}{n_i} = \frac{V_f}{n_f} \qquad (7.4)$$

Por que os gases comportam-se como descrevem estas leis?

O comportamento observado por Boyle é uma consequência da variação na frequência das colisões mantendo a energia cinética média das moléculas constante. Com relação aos resultados de Charles e Avogadro, a maneira de manter a pressão constante é variando a área interna onde ocorrem as colisões (variação de volume do recipiente) e assim manter a força e a frequência das colisões por unidade de área constantes. O comportamento observado por Gay-Lussac é devido às variações da frequência das colisões e da energia cinética média das moléculas. Assim, um aumento da temperatura a volume constante causará colisões mais frequentes e mais fortes com as paredes do recipiente que contém o gás.

O que se pode entender por lei do gás ideal?

A lei do gás ideal é o resultado de todas as leis resumidas em uma equação (Eq. 7.5), em que é uma constante de proporcionalidade chamada constante do gás ideal e seu valor é 0,082 L atm K^{-1} mol^{-1}. Esta lei descreve satisfatoriamente o comportamento dos gases reais e de misturas de gases que não reagem entre si (por exemplo: o ar ou uma mistura de gases nobres) às temperaturas e pressões ordinárias, inclusive nas CNTP. A partir desta equação fica claro que em um recipiente fechado (cilindro, botijão, tanque, etc.), a pressão exercida por um gás (P) é diretamente proporcional à quantidade de matéria por unidade de volume (n/V), portanto, P é uma unidade de concentração.

$$P\,V = n\,R\,T \qquad (7.5)$$

Qual o volume ocupado por um mol de um gás ideal nas CNTP?

CNTP significa condições normais de temperatura e pressão. Trata-se de uma temperatura (273,15 K) e uma pressão (1,0 atm) de referência. O volume molar calculado aplicando a equação do gás ideal é 22,4 L. Cabe mencionar que o volume molar medido em gases reais pode diferir em décimos deste valor.

Qual pode ser uma aplicação prática da equação do gás ideal?

Prever se um gás combustível ou tóxico será mais ou menos “pesado” que o ar. Quando resolvemos a equação do gás ideal para determinar n, chegaremos à conclusão

de que a densidade (D) é diretamente proporcional à massa molar (M) (Eq. 7.6). Portanto, gases com massas molares maiores que 29 g mol^{-1} (massa molar média do ar) serão "mais pesados" que o ar e se acumularão no chão, enquanto que, aqueles com massas molares menores a esse valor serão "mais leves" e se dissiparão no ar.

$$D = \frac{P\,M}{R\,T} \qquad (7.6)$$

Como podemos utilizar a equação do gás ideal no laboratório?

Por exemplo, na determinação experimental da massa molar de um gás desconhecido a partir de medidas de massa e volume ocupado pelo gás. Por outro lado, se o gás para analisar fosse supostamente conhecido, a determinação da massa molar poderia ser utilizada para confirmar sua identidade ou indicar a presença de impurezas gasosas.

Qual é a limitação da lei do gás ideal?

Os gases reais não se comportam de modo ideal a temperaturas baixas ou pressões altas, condições próximas das mudanças de estado (ressublimação e liquefação). O volume disponível para o livre movimento molecular acaba sendo menor que aquele considerado no modelo ideal e as forças intermoleculares tornam-se significativas.

Como cada gás de uma mistura contribui para a pressão total de um sistema?

Dalton definiu pressão parcial (p_i) de um gás i em uma mistura gasosa, como a pressão que este gás exerceria se estivesse sozinho ocupando todo o espaço do recipiente que o contém. Utilizando a equação do gás ideal podemos chegar à Equação 7.7, em que X_i é a fração molar do gás i e P_t a pressão total da mistura.

$$p_i = X_i P_t \qquad (7.7)$$

De acordo com a lei de Dalton, P_t é igual à soma das pressões parciais dos gases individuais. Esta lei é obedecida rigorosamente pelas misturas de gases reais que se comportam de modo ideal, desde que estes gases não reajam entre si (Fig. 7.7).

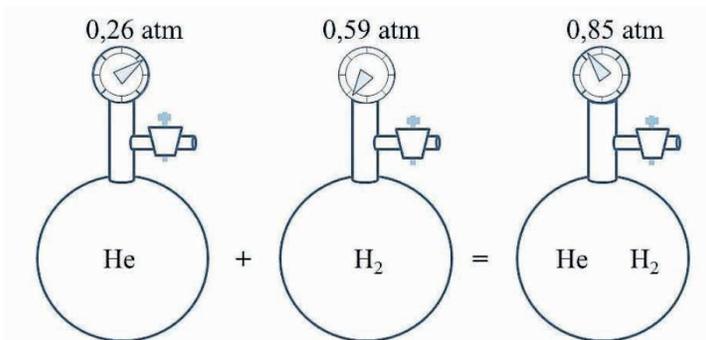



Figura 7.7 Mistura de volumes iguais de He e H_2 à temperatura constante.

Que tipo de concentração é a fração molar?

A composição quantitativa de uma mistura gasosa é frequentemente descrita especificando a concentração relativa de seus componentes. Define-se fração molar de um componente (X_i) numa mistura como a razão entre o número de mols desse componente (n_i) e o número total de mols (n_t) (Eq. 7.8). Deste modo, a soma das frações molares de todos os componentes deve ser igual a 1.

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} \tag{7.8}$$

Qual é a diferença entre efusão e difusão de um gás?

A efusão é a passagem de um gás através de um orifício muito pequeno de um recipiente para outro previamente evacuado, enquanto que, a difusão é a passagem de um gás através de outro até misturar-se completamente (Fig. 7.8). Gases mais densos (aqueles de maior massa molar) efundem e difundem mais lentamente.

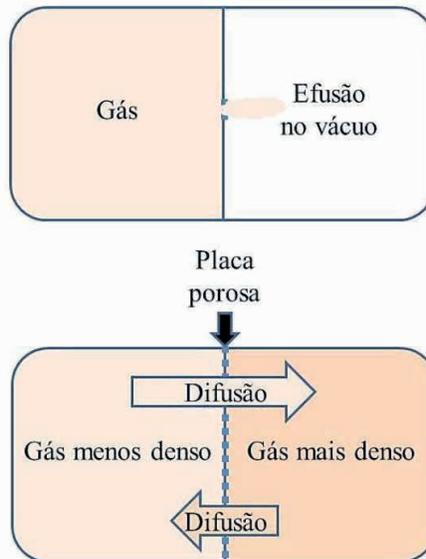



Figura 7.8 Efusão e difusão gasosa em pressão e temperatura constantes.

Como são resumidos os resultados experimentais sobre essas propriedades?

A lei de Graham afirma que a velocidade de efusão (ou de difusão) de um gás mantido à temperatura constante é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar (Eq. 7.9), em que υ_1 e υ_2 são as velocidades, M_1 e M_2 são as massas moleculares dos gases 1 e 2, respectivamente. Do ponto de vista molecular significa que a velocidade de uma molécula depende de sua massa, de modo que quanto maior for sua massa, mais lentamente ela se movimentará.

$$\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (7.9)$$

Qual é o efeito da temperatura sobre a velocidade de efusão?

Em experimentos de efusão em diferentes temperaturas determinou-se que a velocidade de efusão de um gás aumenta com a raiz quadrada da temperatura absoluta. Do ponto de vista molecular, a distribuição de velocidades das moléculas de um gás muda com a temperatura, de modo tal que, a velocidade média das moléculas é proporcional à raiz quadrada da temperatura e, portanto, a energia cinética média é proporcional à temperatura.

Como evidenciar a distribuição de velocidades nas moléculas de um gás?

Após encher uma bexiga inflável com um gás, esta vai murchando lentamente, ou seja, as moléculas não escapam simultaneamente, aquelas com velocidades maiores atravessam primeiramente os poros do látex.

Como podemos utilizar a lei de Graham no laboratório?

Na determinação experimental da massa molar de um gás desconhecido, por exemplo, comparando-se o tempo necessário para a efusão deste gás com aquele para a efusão da mesma quantidade de um gás de massa molar conhecida.

Qual é a principal aplicação tecnológica da lei de Graham?

O enriquecimento de urânio. O minério de urânio (UO_2 e U_3O_8) é muito pobre em urânio-235 (isótopo físsil), apenas 0,7% dos átomos de urânio presentes nesses óxidos são de urânio-235 e os restantes são de urânio-238. O processo consiste em aumentar a razão urânio-235 / urânio-238. Em uma das etapas, os óxidos são convertidos em UF_6 e por repetidas efusões deste gás consegue-se separar o $^{235}UF_6$ do $^{238}UF_6$ de maior massa molar. A seguir, o gás enriquecido volta a ser convertido em UO_2 e este óxido é o que chamamos combustível nuclear.

Como explicar os conceitos de pressão e temperatura em nível molecular?

De acordo com a teoria cinética molecular, a pressão exercida por um gás é causada pelas colisões elásticas das moléculas com as paredes do recipiente que o contém. Sua magnitude é determinada tanto pela frequência quanto pela força das colisões com as paredes. Por outro lado, a temperatura de um gás é uma medida da velocidade, quantidade de movimento e energia cinética de suas moléculas.

8. AS REAÇÕES

O que é uma reação química?

É a transformação de uma ou mais substâncias em outras. Este fenômeno envolve a quebra ou a formação de ligações entre átomos, íons ou moléculas.

Como prever a sua ocorrência?

Estudando as estruturas e propriedades das substâncias (reagentes) que participarão da reação. Não é uma prática usual agir por tentativa e erro.

Como evidenciar a sua ocorrência?

Às vezes uma reação acontece sem mudança aparente de aspecto, mas geralmente elas se manifestam pela mudança de cor, odor e/ou temperatura.

Como são representadas?

Assim como os símbolos e as fórmulas representam os elementos e os compostos respectivamente, as equações químicas representam as reações.

Como podem ser classificas?

Existem vários critérios para classificar as reações químicas, mas primeiramente podemos dividi-las em quatro tipos: i) adição, quando dois ou mais reagentes formam um único produto (Eq. 8.1 e 8.2), ii) decomposição, quando um único reagente forma dois ou mais produtos (Eq. 8.3 e 8.4), iii) simples troca ou deslocamento, ocorre entre dois reagentes quando um certo átomo ou íon de um substância composta é trocado por outro de uma substância simples formando dois produtos, uma substância simples e uma composta (Eq. 8.5, 8.6 e 8.7) e iv) dupla troca, ocorre entre dois reagentes quando determinados átomos ou íons de duas substâncias compostas são trocados para formar dois produtos, duas novas substâncias compostas (Eq. 8.8).

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} \quad (8.1)$$

$$MgO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Mg(OH)_{2(aq)} \quad (8.2)$$

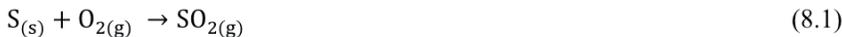
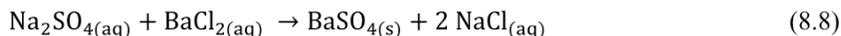
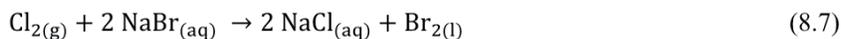
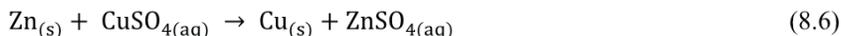
$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (8.3)$$

$$2\ KClO_{3(s)} \rightarrow 2\ KCl_{(s)} + 3\ O_{2(g)} \quad (8.4)$$

$$Fe_{(s)} + 2\ HCl_{(aq)} \rightarrow FeCl_{2(aq)} + H_{2(g)} \quad (8.5)$$

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \rightarrow Cu_{(s)} + ZnSO_{4(aq)} \quad (8.6)$$

$$Cl_{2(g)} + 2\ NaBr_{(aq)} \rightarrow 2\ NaCl_{(aq)} + Br_{2(l)} \quad (8.7)$$

$$Na_2SO_{4(aq)} + BaCl_{2(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)} + 2\ NaCl_{(aq)} \quad (8.8)$$

O que se entende por estequiometria?

A relação entre as quantidades de reagentes e de produtos em uma equação química balanceada é chamada estequiometria. Os números utilizados para o balanceamento são os coeficientes estequiométricos, os quais possibilitam o cumprimento da Lei de Conservação das Massas. Assim, os átomos dos elementos e suas massas são conservados em uma reação química.

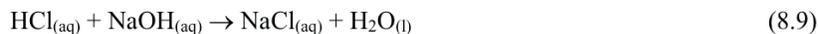
Como foi introduzido o conceito de mol na estequiometria?

Define-se mol como a quantidade de matéria que contém o número de Avogadro ($6{,}02 \times 10^{23}$) de átomos, moléculas, etc. O mol é uma unidade utilizada para simplificar cálculos de proporções químicas, uma vez que as massas comumente utilizadas num laboratório correspondem a números extremamente grandes de átomos ou moléculas. Assim, os coeficientes estequiométricos tornam-se os mols que determinam as proporções entre reagentes e produtos de uma reação.

Quais são as reações comuns que ocorrem na fase aquosa?

São as reações de dissolução e precipitação e entre elas podemos destacar as de dupla troca, aquelas em que íons positivos e negativos trocam seus contraíons (um contraíon é o cátion que acompanha o ânion ou vice-versa). Como exemplo, as reações de neutralização que ocorrem entre um ácido e uma base com formação de um sal e água (Eq. 8.9) e as de precipitação que ocorrem quando a mistura de duas ou mais soluções forma um sólido pouco solúvel ou praticamente insolúvel (um precipitado) (Eq. 8.10).

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (8.9)$$

$$NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)} \quad (8.10)$$

O que são íons espectadores?

São aqueles presentes em uma solução, mas que não participam efetivamente da reação. Estes íons podem ser cancelados em ambos os lados de uma equação química por permanecerem inalterados, levando a equação à sua forma iônica simplificada. Por

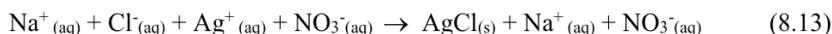
exemplo, a Equação 8.11 é a equação iônica completa da Equação 8.9, a qual foi escrita na forma molecular. Se cancelarmos os íons espectadores Na^+ e Cl^-, temos a equação iônica simplificada (Eq. 8.12).

$$H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad (8.11)$$

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad (8.12)$$

A Equação 8.13 é a equação iônica completa da Equação 8.10. Se cancelarmos os íons Na^+ e NO_3^-, temos a equação iônica simplificada (Eq. 8.14).

$$Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + Ag^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + Na^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} \quad (8.13)$$

$$Cl^-_{(aq)} + Ag^+_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} \quad (8.14)$$

Qual a característica em comum presente nas reações de deslocamento?

As reações de deslocamento de hidrogênio (Eq. 8.5), deslocamento de metal (Eq. 8.6) e deslocamento de halogênio (Eq. 8.7) são reações de oxidação-redução (oxirredução ou redox).

Uma reação é redox quando acontece uma transferência de elétrons entre dois reagentes. O reagente que cede elétrons é denominado agente redutor e, o outro, que recebe elétrons é denominado agente oxidante. Quando um reagente cede elétrons há um aumento no valor numérico da carga em um átomo dessa substância, diz-se que ela foi oxidada. Por outro lado, quando o outro reagente recebe os elétrons há uma redução no valor numérico da carga em um átomo dessa substância, diz-se que ela foi reduzida. Na terminologia atual, o redutor é oxidado porque aumenta o seu número de oxidação, enquanto que, o oxidante é reduzido porque diminui o seu número de oxidação. É importante mencionar que a oxidação e a redução em uma mesma reação não é uma característica exclusiva das reações de deslocamento, as reações de adição (por exemplo: a oxidação de substancias simples pelo oxigênio, Eq. 8.1) e as de decomposição também podem ser redox (Eq. 8.4).

Mas, o que é um número de oxidação?

O número de oxidação de um átomo em um íon ou em uma molécula é a carga que esse átomo tem ou aparenta ter conforme um conjunto de regras baseadas nas configurações eletrônicas e na eletronegatividade dos átomos. Algumas regras básicas são: i) nas substâncias simples (H_2, O_2, Cl_2, Na, Mg, Fe, Al, S_8, P_4, etc.) cada átomo tem o número de oxidação 0, ii) nos íons monoatômicos, o número de oxidação é igual à carga do íon, seja ela positiva ou negativa, iii) o número de oxidação do hidrogênio é +1 quando ligado a não metais e -1 quando ligado a metais (Fig. 3.1), iv) o flúor (o elemento mais

eletronegativo, Fig. 4.1) tem o numero de oxidação -1 em todos os compostos, v) para o oxigênio nas espécies O_2^- e O^{2-} são atribuídos os números de oxidação -1 e -2. Por exemplo, para o ferro nas espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} são atribuídos os números de oxidação +2 e +3, para o hidrogênio nas espécies H^- e H^+ são atribuídos os números -1 e +1 e para o cloro (elemento menos eletronegativo que o oxigênio) nas espécies Cl^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- e ClO_4^- são atribuídos os números -1, +1, +3, +5 e +7, respectivamente. Logo, na reação de deslocamento da Equação 8.5, um átomo de Fe cede dois elétrons e é oxidado (aumento do número de oxidação) e, simultaneamente, dois íons H^+ recebem um elétron cada e são reduzidos (diminuição do número de oxidação). Na Equação 8.6, um átomo de Zn cede dois elétrons e é oxidado enquanto um íon Cu^{2+} recebe dois elétrons e é reduzido (diz-se que o Zn foi oxidado pelo Cu^{2+}). Na Equação 8.7, dois íons Br^- cedem um elétron cada e são oxidados enquanto a molécula de Cl_2 recebe dois elétrons e é reduzida (diz-se que o Br^- foi oxidado pelo Cl_2).

Qual o objetivo de estabelecer números de oxidação?

Nem sempre é possível reconhecer uma reação redox à primeira vista. Os números de oxidação surgem da necessidade de identificar uma reação redox, distinguir o agente redutor do oxidante e saber qual dos átomos cede ou recebe elétrons durante a reação. Por exemplo, existem reações redox que ocorrem a partir de um único reagente, como as de decomposição (Eq. 8.15 e 8.16) e as de desproporcionamento (ou auto-oxirredução) (Eq. 8.17 e 8.18). Na decomposição do óxido de mercúrio (Eq. 8.15), o oxigênio é oxidado e seu número de oxidação aumenta de -2 (no HgO) para 0 (no O_2), simultaneamente, o mercúrio é reduzido e seu número de oxidação diminui de +2 (no HgO) para 0 (no Hg). No hidreto de sódio (Eq. 8.16), o hidrogênio é oxidado passando de -1 (no NaH) para 0 (no H_2) e o sódio é reduzido passando de +1 (no NaH) para 0 (no Na).

$$2\ HgO_{(s)} \rightarrow 2\ Hg_{(l)} + O_{2(g)} \quad (8.15)$$

$$2\ NaH_{(s)} \rightarrow 2\ Na_{(s)} + H_{2(g)} \quad (8.16)$$

No desproporcionamento da água oxigenada (Eq. 8.17), o oxigênio é oxidado passando de -1 (no H_2O_2) para 0 (no O_2) e reduzido passando de -1 (no H_2O_2) para -2 (na H_2O). No ácido hipocloroso (Eq. 8.18), o cloro é oxidado passando de +1 (no HClO) para +5 (no $HClO_3$) e reduzido passando de +1 (no HClO) para 0 (no Cl_2).

$$2\ H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \quad (8.17)$$

$$5\ HClO_{(aq)} \rightarrow 2\ Cl_{2(g)} + HClO_{3(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \quad (8.18)$$

Qual a sua relação com a valência?

A valência é um termo atualmente em desuso que teve origem na metade do século XIX, tratava-se de um número inteiro que indicava a capacidade de um átomo em formar ligações químicas. Também se referiu ao estado de oxidação de um íon monoatômico que, neste caso, coincide com o seu número de oxidação. Os números de oxidação correlacionam-se com as configurações eletrônicas e muitos deles decorrem da tendência dos átomos de ceder ou receber elétrons para chegar à configuração de camada completa do tipo ns^2np^6 ou nd^{10}. A Figura 8.1 mostra que esta tendência é particularmente clara nos elementos K, Ca e Ga e em alguns elementos de transição. Repare que nestes últimos, os números de oxidação maiores do que +2 devem-se às perdas sucessivas dos elétrons 3d.

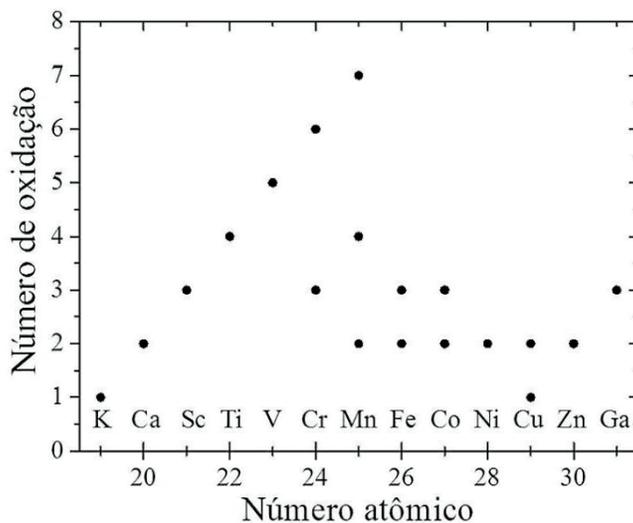



Figura 8.1 Números de oxidação mais comuns dos metais do quarto período da Tabela.

Por que os metais só podem ser oxidados?

Porque seus átomos têm baixas energias de ionização e quando formam parte de uma ligação apresentam menor eletronegatividade, portanto, tendem a formar cátions (números de oxidação positivos).

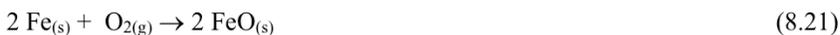
Quais são as reações redox frequentes no cotidiano?

As reações de combustão e as de corrosão atmosférica, nas quais o oxigênio do ar é o agente oxidante, portanto, ele é reduzido e seu número de oxidação diminui de 0 (no O_2) para -2 (na H_2O, no CO_2 e nos óxidos metálicos, respectivamente). Por exemplo, a combustão do Gás Liquefeito de Petróleo (mistura de propano e butano) no fogão das residências (Eq. 8.19 e 8.20) e a oxidação de chapas de ferro (ou aço) pelo oxigênio do ar (Eq. 8.21 e 8.22).

$$C_3H_{8(g)} + 5\ O_{2(g)} \rightarrow 3\ CO_{2(g)} + 4\ H_2O_{(l)} \quad (8.19)$$

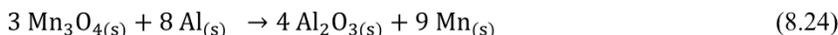
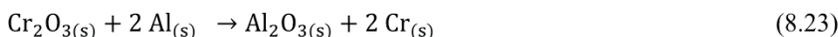
$$2\ C_4H_{10(g)} + 13\ O_{2(g)} \rightarrow 8\ CO_{2(g)} + 10\ H_2O_{(l)} \quad (8.20)$$

$$2\ Fe_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ FeO_{(s)} \quad (8.21)$$

$$4\ Fe_{(s)} + 3\ O_{2(g)} \rightarrow 2\ Fe_2O_{3(s)} \quad (8.22)$$

Quais são as reações redox frequentes na indústria?

Na indústria metalúrgica temos as reações em estado sólido que se processam através da difusão de espécies (átomos ou íons) entre os reagentes, por exemplo, na redução de óxidos (Eq. 8.23 e 8.24), no tratamento térmico de ligas metálicas (soluções sólidas formadas por dois ou mais elementos, sendo que pelo menos um deles é um metal) e na metalurgia do pó (processo que consiste em moldagem ou compactação e aquecimento ou sinterização de pós).

$$Cr_2O_{3(s)} + 2\ Al_{(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 2\ Cr_{(s)} \quad (8.23)$$

$$3\ Mn_3O_{4(s)} + 8\ Al_{(s)} \rightarrow 4\ Al_2O_{3(s)} + 9\ Mn_{(s)} \quad (8.24)$$

Por outro lado, temos as reações de combustão de combustíveis fósseis, como o metano do gás natural (Eq. 8.25), cujo proposito é gerar calor em fornos e fornalhas.

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \quad (8.25)$$

É pertinente dizer que quando todos os reagentes e produtos são gases e estão à mesma pressão e temperatura, Gay-Lussac e Avogadro demonstraram que a relação estequiométrica em mols é exatamente igual em volumes. Na reação anterior, 1 volume (ou 1 L) de CH_4 se combina com 2 volumes (ou 2 L) de O_2 para produzir 1 volume (ou 1 L) de CO_2 e 2 volumes (ou 2 L) de H_2O.

Como podemos avaliar o rendimento de uma reação?

Na prática, a quantidade de produto formada é menor que aquela calculada de acordo com a estequiometria da reação (rendimento teórico). Existem várias razões para que isso aconteça, por exemplo, condições de temperatura e pressão não otimizadas, falta de homogeneização na mistura reagente, traços de impurezas que promovem reações secundárias, etc. Neste contexto, o rendimento real é a quantidade de produto obtida experimentalmente após uma reação, a qual quando expressa em porcentagem é chamada de rendimento porcentual (Eq. 8.26).

$$\text{Rendimento porcentual} = \frac{\text{reandimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100 \quad (8.26)$$

9. AS SOLUÇÕES

O que é uma solução?

É uma mistura homogênea estável formada por um ou mais solutos e um solvente. Existem diferentes tipos de soluções, mas em todas elas o solvente é sempre aquele que está em maior proporção. Inicialmente, podemos considerar que a dissolução de um soluto num solvente acontece espontaneamente quando a força de atração soluto-solvente for maior que as forças de atração solvente-solvente e soluto-soluto.

Que significa "semelhante dissolve semelhante"?

Na prática, significa que solutos polares podem ser dissolvidos em solventes polares e, o mesmo vale para solutos e solventes apolares. Essa regra parece não fazer sentido quando se dissolve um composto iônico ou um apolar na água (Fig. 9.1). Mas, esta é uma generalização que pode ser interpretada da seguinte maneira: quando as forças de atração soluto-soluto e solvente-solvente são similares é possível formar uma solução.

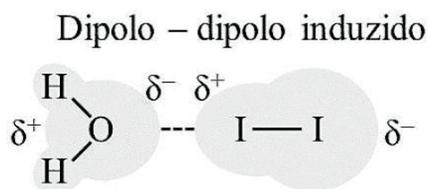



Figura 9.1 Interação dipolo - dipolo induzido responsável pela dissolução parcial do I_2 na H_2O.

Como se inicia o processo de dissolução de um composto iônico?

À temperatura constante, os íons na rede cristalina do soluto oscilam e as moléculas de água se movimentam seguindo padrões diferentes de distribuição de energias. Devido à forte atração entre os íons e os dipolos da água, os íons e as moléculas mais energizadas conseguem se "soltar" de seu entorno e interagir (interação íon-dipolo) (Fig. 6.8) liberando a energia de hidratação (entalpia de hidratação), a qual será utilizada para desintegrar sucessivamente a rede e dissolver o sal.

De que depende a energia de hidratação dos íons?

Depende da carga e do tamanho dos íons. Íons de raios pequenos e cargas altas apresentam as maiores energias de hidratação. Entretanto, essas mesmas características dos íons também contribuem para maiores energias de rede. Assim sendo, resulta muito difícil prever a solubilidade de um composto iônico analisando somente a carga e o tamanho de seus íons.

O que acontece quando a energia de hidratação é maior que a energia de rede?

Uma parte da energia é usada para quebrar a rede cristalina e o excedente libera-se na forma de calor. Desta forma, o calor de solução é negativo (entalpia de solução) e a dissolução é chamada exotérmica.

O que acontece quando a energia de hidratação é menor que a de rede?

Quando a energia de hidratação não é suficiente para desmanchar a rede, parte da energia cinética das moléculas de água é utilizada para suprir a falta de energia, deste modo, a energia cinética média diminui, a temperatura cai e o processo de dissolução é endotérmico. Na Figura 9.2 estão ilustrados dois exemplos de dissolução de sais inorgânicos, sendo um endotérmico e o outro exotérmico.

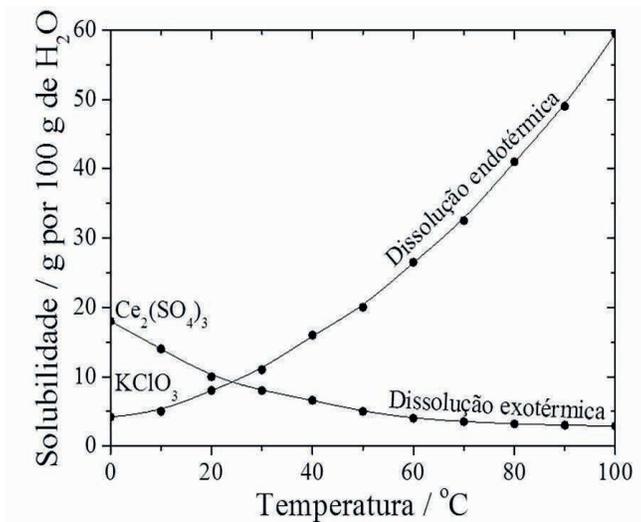



Figura 9.2 Variação da solubilidade de dois sais com a temperatura.

E se a energia de hidratação for muito menor que a de rede?

A dissolução só vai acontecer se houver uma grande desorganização dos dipolos da água em torno dos íons (uma entropia de hidratação dos íons suficientemente grande) de modo que compense a baixa entalpia de hidratação. Caso contrário, o sólido iônico será pouco solúvel ou praticamente insolúvel em água.

Qual a diferença entre solubilidade e solução saturada?

A solubilidade é a concentração de soluto de uma solução saturada, geralmente expressa em gramas de soluto por 100 g de água, gramas de soluto por litro de solução (g L^{-1}) ou mols de soluto por litro de solução (mol L^{-1}, molaridade). Uma solução saturada é, portanto, uma mistura homogênea que contém a máxima quantidade de soluto que o solvente pode dissolver em uma determinada temperatura.

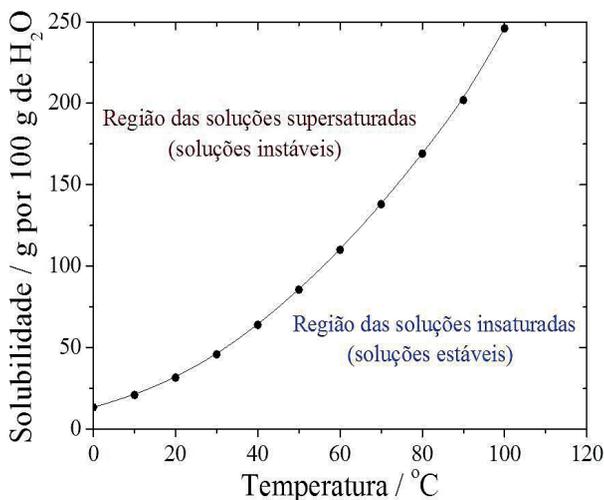



Figura 9.3 Curva de solubilidade do KNO_3.

Quais são as principais propriedades físicas das soluções?

Aquelas ligadas às concentrações e recebem nome de propriedades coligativas. Quando um soluto não volátil é dissolvido num solvente causa uma diminuição da pressão de vapor (ΔP) (Fig. 9.4), um aumento do ponto de ebulição (ΔT_e), uma diminuição do ponto de congelamento (ΔT_c) e, dadas certas condições, a osmose e a pressão osmótica (π).

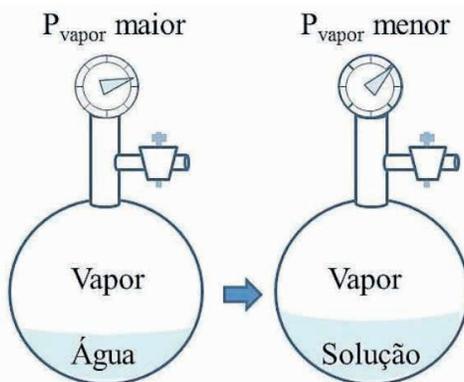



Figura 9.4 Diminuição da pressão de vapor após a adição de um soluto não volátil na água.

Qual é a dependência dessas propriedades com a concentração?

Essas quatro propriedades dependem diretamente da concentração de partículas (íons ou moléculas) geradas na dissolução do soluto e não de suas identidades (naturezas). As Equações 9.1 a 9.4 mostram a relação de proporcionalidade entre essas propriedades e a fração molar de soluto (X_{soluto}), a molalidade (m) e a molaridade (n/V) da solução,

respectivamente. As constantes em cada caso são a pressão de vapor do solvente puro ($P^o_{solvente}$), a constante ebulioscópica (K_e), a constante crioscópica (K_c) e a constante do gás ideal (R).

$$\Delta P = X_{soluto}\, P^{o}_{solvente} \tag{9.1}$$

$$\Delta T_e = K_e\, m \tag{9.2}$$

$$\Delta T_c = K_c\, m \tag{9.3}$$

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right) RT \tag{9.4}$$

Por exemplo, a dissolução de 0,050 mol de NaCl na água causará o mesmo efeito nessas propriedades que a dissolução de 0,10 mol de glicose ($C_6H_{12}O_6$) ou de 0,10 mol de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) no mesmo volume de água, porque 0,050 mol de NaCl geram 0,10 mol de partículas ($Na^+ + Cl^-$).

Que tipo de concentração é a molalidade?

Molalidade ou concentração molal (m) é a concentração de uma solução expressa em mols de soluto por kg de solvente. Assim como acontece com a fração molar, esta unidade de concentração é particularmente útil porque o número de mols e a massa não dependem da temperatura e medidas de massa são mais precisas que as de volume. Por exemplo, medidas de volume em pipetas ou buretas comuns têm geralmente uma incerteza absoluta de ± 0,05 mL, enquanto que, medidas de massa em balanças analíticas tem uma incerteza absoluta de ± 0,0001 g.

Por que são importantes essas propriedades?

Porque permitem determinar a massa molar de um soluto orgânico. As expressões matemáticas das propriedades coligativas contêm a concentração (fração molar, molalidade ou molaridade), a qual está relacionada com a quantidade de matéria e a massa molar de soluto (Eq. 9.5). Por exemplo, rearranjando a Equação 9.3 obtemos a Equação 9.5, onde M_{soluto} é a massa molar do soluto, m_{soluto} e $m_{solvente}$ são as massas em gramas de soluto e de solvente que formam a solução. O resultado é aceitável se a solução for suficientemente diluída para ser considerada ideal.

$$M_{soluto} = \frac{m_{soluto}\, K_c\, 1000}{\Delta T_c\, m_{solvente}} \tag{9.5}$$

Como se define solução ideal?

Uma solução ideal é aquela que obedece exatamente a lei de Raoult, a qual pode ser enunciada da seguinte maneira: a pressão de vapor de um solvente ($P_{solvente}$) é igual ao produto da sua fração molar na solução ($X_{solvente}$) pela pressão de vapor do solvente puro ($P^o_{solvente}$) (Eq. 9.6).

$$P_{solvente} = X_{solvente}\, P^o_{solvente} \tag{9.6}$$

Quando uma solução pode ser considerada ideal?

Uma solução pode se comportar como ideal quando a concentração de soluto for baixa (0,1 molal ou menor), as interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente forem similares e o soluto não reagir com o solvente, isto é, o soluto deve interagir com o solvente para formar uma solução, mas não deve reagir com ele para formar outro produto que não seja a solução.

Por que a crioscopia fornece resultados mais precisos que a ebulioscopia?

Verifica-se experimentalmente que o abaixamento do ponto de congelamento é sempre maior que o aumento do ponto de ebulição, portanto, torna-se mais precisa a leitura da temperatura. Na Figura 9.5 podem ser observados esses efeitos em função da quantidade de soluto orgânico dissolvido em cânfora ($C_{10}H_{16}O$), cujas constantes K_c = 39,7 $^oC\ m^{-1}$ e K_e = 5,61 $^oC\ m^{-1}$ são relativamente grandes.

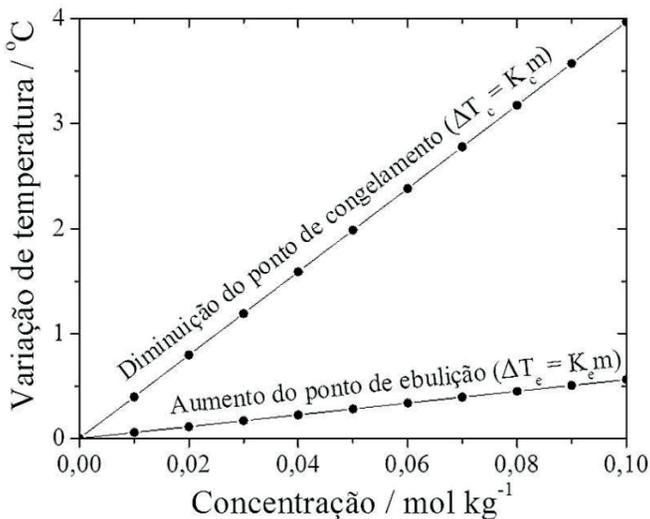



Figura 9.5 Variação da temperatura nos pontos de congelamento e ebulição.

O que é a osmose?

Suponhamos dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável (película que permite somente a passagem do solvente), cada um contendo uma solução de diferente concentração (Fig. 9.6). A osmose é o processo de transferência de moléculas de solvente da solução de menor concentração para a solução de maior concentração.

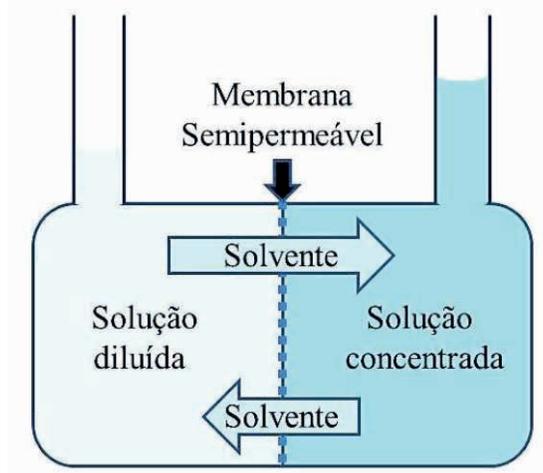



Figura 9.6 Ilustração do processo de osmose.

A pressão externa necessária, exercida sobre a superfície desta última solução, para impedir a osmose é chamada de pressão osmótica (π) (Fig. 9.7) e é descrita pela Equação de Van't Hoff (Eq. 9.4). Quanto maior for a diferença entre as concentrações das soluções dos dois compartimentos, maior será a pressão osmótica.

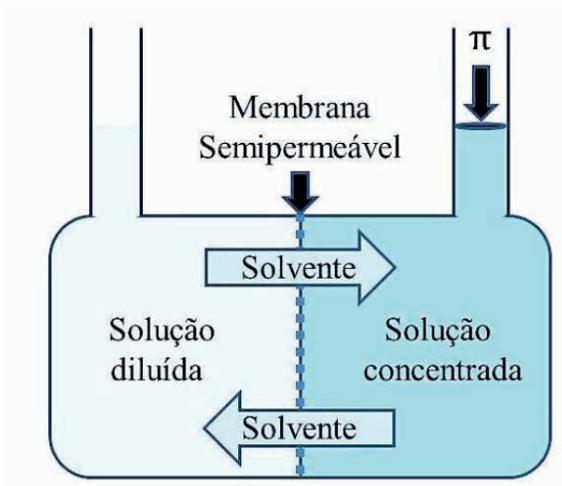



Figura 9.7 Aplicação da pressão osmótica.

Qual é a sua principal aplicação tecnológica?

É a dessalinização da água do mar para obter água potável. O processo, conhecido como osmose reversa (Fig. 9.8), baseia-se na aplicação de uma pressão (P) maior que a osmótica (π) sobre água do mar para inverter o fluxo de água através de uma membrana e assim obter água dessalinizada. Tratamentos químicos complementares tornam essa água potável.

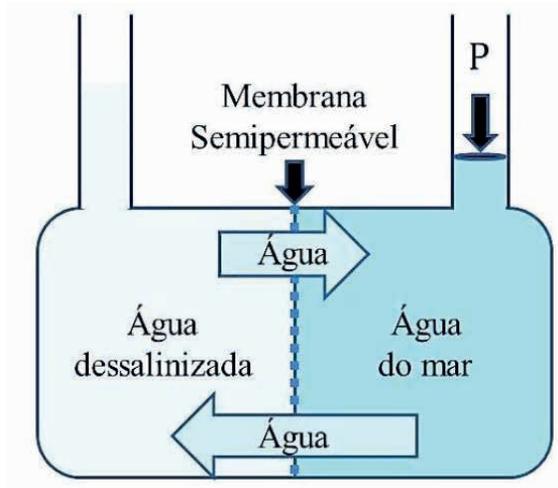



Figura 9.8 Ilustração do processo de osmose reversa.

10. A CINÉTICA

Em que se fundamenta a cinética química?

No estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas.

Qual a relação entre velocidade e mecanismo?

A velocidade mede quão rapidamente um reagente é consumido ou um produto é formado, enquanto que o mecanismo é uma proposta lógica que descreve a sequência de etapas (reações elementares) que conduzem os reagentes aos produtos. A etapa mais lenta do mecanismo é a que determina a velocidade da reação.

Como se determina a velocidade de uma reação?

Experimentalmente, pelo monitoramento das variações na concentração de um dos reagentes ou dos produtos em função do tempo. O monitoramento pode ser realizado no mesmo recipiente de reação ou em pequenas amostras extraídas em intervalos de tempo pré-determinados.

Quais fatores afetam a velocidade?

Três fatores principais: o estado físico dos reagentes, suas concentrações e a temperatura na qual a reação ocorre. Geralmente, quanto maior for o contato íntimo entre os reagentes ou maiores suas concentrações, ou ainda, mais elevada a temperatura, mais rapidamente a reação ocorrerá. Por exemplo, em uma reação em fase gasosa, as moléculas precisam colidir umas com as outras com certa energia para reagir e quanto maior for a frequência das colisões, maior será a velocidade de reação (Teoria das Colisões). Na Figura 10.1 observa-se que na temperatura mais alta existe uma fração maior de moléculas com energia cinética mínima suficiente (área colorida da Figura) para conduzir a reação a maior velocidade.

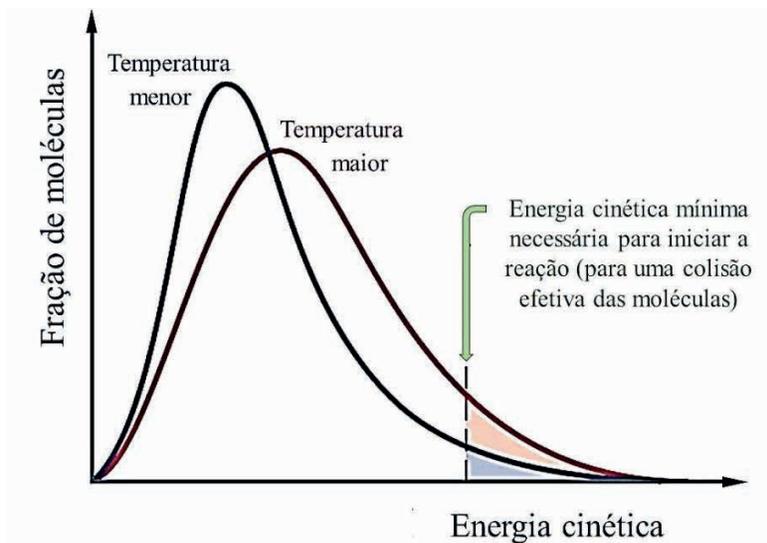



Figura 10.1 Curvas de distribuição de energias cinéticas das moléculas de um gás em diferentes temperaturas.

A Figura 10.2 mostra a velocidade inicial de decomposição do pentóxido de dinitrogênio em função da concentração inicial em duas diferentes temperaturas. Observa-se neste gráfico que a velocidade aumenta com a concentração e com a temperatura.

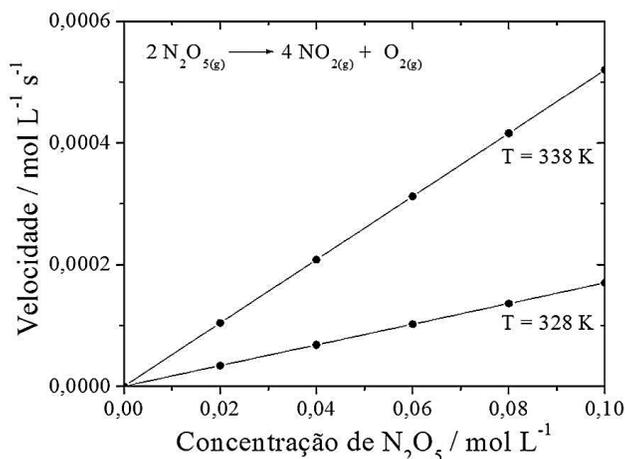



Figura 10.2 Variação da velocidade com a concentração em diferentes temperaturas.

Como expressar numericamente a velocidade de uma reação?

A velocidade de uma reação pode ser expressa como a taxa média de consumo de um reagente ou de formação de um produto dividida pelo tempo transcorrido da reação. A unidade mais frequentemente usada é mol L^{-1} s^{-1}, mas kPa s^{-1} e atm s^{-1} também são usadas para reações na fase gasosa.

Qual a relevância do conhecimento da taxa média de reação?

A partir da taxa média é possível estimar a rapidez com que um alimento se deteriora, a data de validade de um medicamento, o tempo de endurecimento do concreto, a vida útil de um material em serviço, etc.

O que é uma lei de velocidade ou equação de velocidade?

É uma expressão algébrica que relaciona a concentração dos reagentes e a velocidade da reação. Dada a reação esquemática da Equação 10.1, a lei de velocidade terá a forma da Equação 10.2, onde k é a constante de velocidade, m e n são as ordens de reação.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (10.1)$$

$$\text{Velocidade} = k[A]^m[B]^n \qquad (10.2)$$

O que é a constante de velocidade?

É um número proveniente da lei de velocidade que representa a proporcionalidade entre a velocidade e as concentrações dos reagentes e, de acordo com essa equação, sua unidade depende da ordem total da reação (m + n). Assim, quando a ordem total for 0, 1 ou 2, as unidades de k serão mol L^{-1} s^{-1}, s^{-1} ou mol^{-1} L s^{-1}, respectivamente.

Que representam as ordens m e n em uma reação?

São números empíricos que indicam a dependência da concentração de cada reagente com a velocidade da reação. Assim, dizemos que a reação é de ordem m com respeito ao reagente A porque a velocidade é proporcional à concentração de A elevada à potência m e de ordem n com respeito ao regente B porque a velocidade é proporcional à concentração de B elevada à potência n. Vale salientar que m e n coincidem com os coeficientes estequiométricos somente em uma reação elementar, isto é, uma reação de uma única etapa. Por exemplo, se a reação da Equação 10.1 ocorre em uma única etapa, então m = a e n = b na Equação 10.2. Em particular, podemos citar a oxidação do óxido nítrico pelo ozônio (Eq. 10.3) e a sua equação de velocidade (Eq. 10.4).

$$NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad (10.3)$$

$$\text{Velocidade} = k[NO][O_3] \qquad (10.4)$$

A ordem de uma reação pode ser zero?

Sim, mas são reações raras. Nestas, as velocidades são constantes, independente das concentrações iniciais dos reagentes. Podemos citar a decomposição térmica da amônia sobre uma superfície de Pt ou W (Eq. 10.5 e 10.6)(Fig. 10.3).

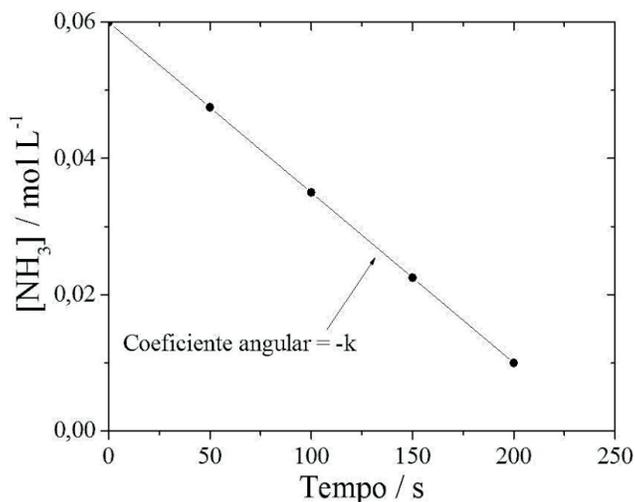
$$2\ NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \qquad (10.5)$$

$$\text{Velocidade} = k \qquad (10.6)$$

Figura 10.3 Decomposição da NH_3 a 700 K.

Quando uma reação é de primeira ordem?

Uma reação de primeira ordem é aquela cuja velocidade depende da concentração de um único reagente elevada à primeira potência, isto significa que se dobrarmos a concentração inicial, a velocidade inicial também dobrará (Fig. 10.2) e para uma dada concentração inicial, a velocidade em qualquer instante é proporcional à concentração do reagente remanescente. A decomposição do óxido nitroso (Eq. 10.7) é um exemplo de uma reação cuja equação de velocidade é de primeira ordem (Eq. 10.8). A Figura 10.4 mostra as variações nas concentrações do reagente (N_2O) e dos produtos (N_2 e O_2).

$$2\ N_2O_{(g)} \rightarrow 2\ N_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad (10.7)$$

$$\text{Velocidade} = k[N_2O] \qquad (10.8)$$

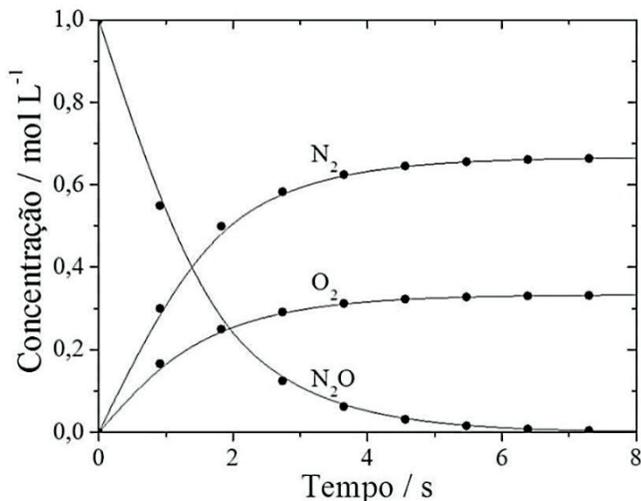



Figura 10.4 Decomposição do N_2O a 100 K.

Vale lembrar que as desintegrações radioativas são exemplos típicos de reações de primeira ordem (Fig. 2.3), com a particularidade de que nessas reações k não depende da temperatura.

Qual a principal diferença entre uma reação de primeira ordem e outras de ordens superiores?

A principal diferença com reações de ordens superiores é que a meia-vida ($t_{1/2}$) de uma reação de primeira ordem é independente da concentração do reagente (Eq. 10.9). Define-se meia-vida de uma reação como o tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua à metade de seu valor inicial. Quanto maior for a meia-vida, mais lenta será a reação.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \qquad (10.9)$$

A Figura 10.5 mostra as variações nas concentrações do reagente (N_2O_5) e dos produtos (NO_2 e O_2) e o tempo de meia-vida da reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio. Repare que a decomposição do N_2O_5 ($t_{1/2} \cong 400$ s) é muito mais lenta que a decomposição do N_2O ($t_{1/2} \cong 1$ s) na Figura 10.4.

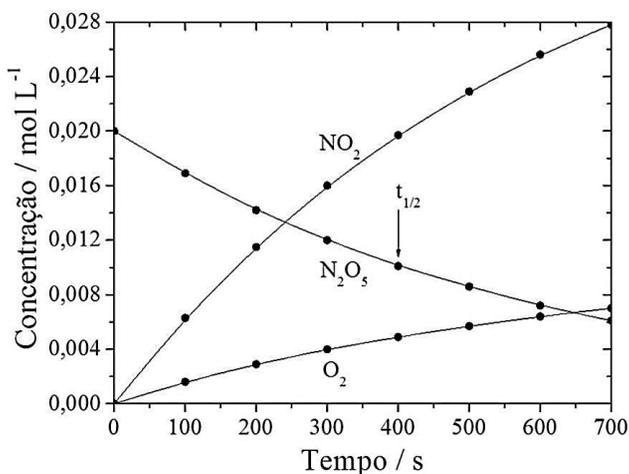



Figura 10.5 Decomposição do N_2O_5 a 328 K.

Quando uma reação é de segunda ordem?

Temos dois tipos de reações simples que envolvem um ou dois reagentes. No primeiro tipo, a velocidade da reação depende da concentração do único reagente elevada ao quadrado, isto significa que se dobrarmos a concentração inicial, a velocidade inicial quadruplicará. Como exemplo, mostramos a reação de decomposição térmica do dióxido de nitrogênio (Eq. 10.10) sua equação de velocidade (Eq.10.11) e as variações nas concentrações de reagente e produtos em função do tempo (Fig. 10.6).

$$2\ NO_{2(g)} \rightarrow 2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \qquad (10.10)$$

$$\text{Velocidade} = k[NO_2]^2 \qquad (10.11)$$

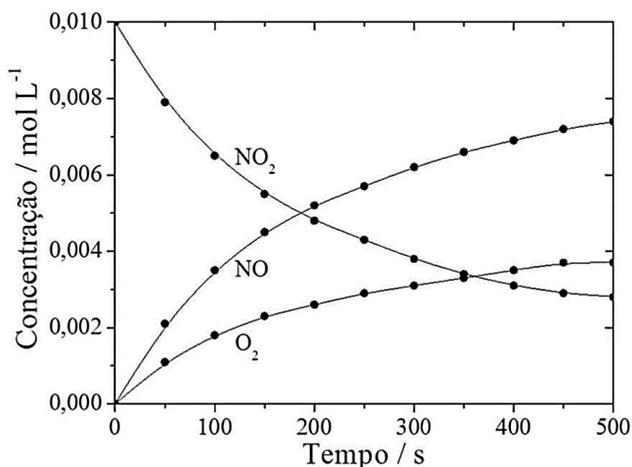



Figura 10.6 Decomposição do NO_2 a 573 K.

No segundo tipo, a velocidade da reação depende das concentrações dos dois reagentes, cada uma delas elevada à primeira potência, isto significa que se dobrarmos a concentração inicial de um dos reagentes, a velocidade inicial dobrará. Um exemplo é a reação entre o óxido nítrico e o ozônio (Eq. 10.12 e 10.13).

$$NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)} \quad (10.12)$$

$$\text{Velocidade} = k[NO][O_3] \quad (10.13)$$

Como podemos distinguir uma reação de primeira ordem de outra de segunda ordem?

Somente analisando resultados experimentais, por exemplo, a variação das concentrações dos reagentes em intervalos de tempo regulares. Para uma reação simples, como a decomposição de um gás, é possível demonstrar que numa reação de primeira ordem, o gráfico ln[gás] *versus* tempo resultará numa reta cujo coeficiente angular será -k (Fig. 10.7). Por outro lado, se a reação é de segunda ordem, o gráfico $[\text{gás}]^{-1}$ *versus* tempo fornecerá uma reta com coeficiente angular k (Fig. 10.8).

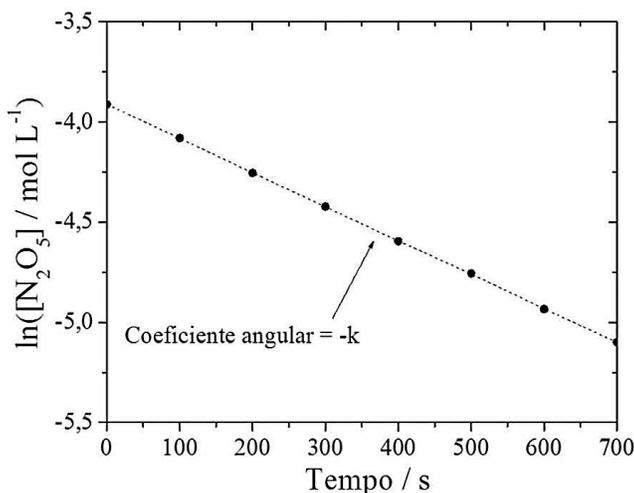



Figura 10.7 Decomposição de primeira ordem do N_2O_5 a 328 K.

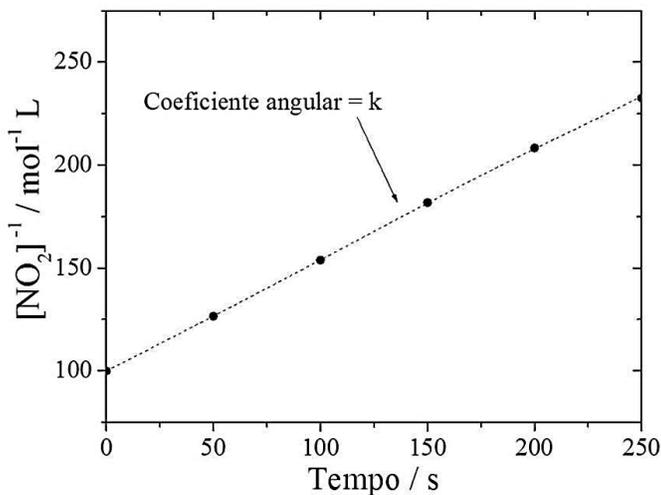



Figura 10.8 Decomposição de segunda ordem do NO_2 a 573 K.

Qual é a dependência da velocidade com a temperatura?

Segundo Arrhenius, em muitas reações a constante de velocidade (k) depende da temperatura e da energia de ativação (E_a), de acordo com a Equação 10.14, sendo o fator de frequência inerente à reação.

$$k = A\, e^{-E_a / RT} \quad (10,14)$$

E_a é a energia mínima necessária para iniciar uma reação (Fig. 10.1), portanto, quanto maior for E_a, mais lenta será a reação. Assim como k, E_a também é um parâmetro empírico e apesar de não depender da temperatura, E_a determina a influência da temperatura na velocidade da reação por meio de k. Quanto maior for a energia de ativação, maior será a variação da constante e maior a variação da velocidade da reação com a temperatura (Fig. 10.9).

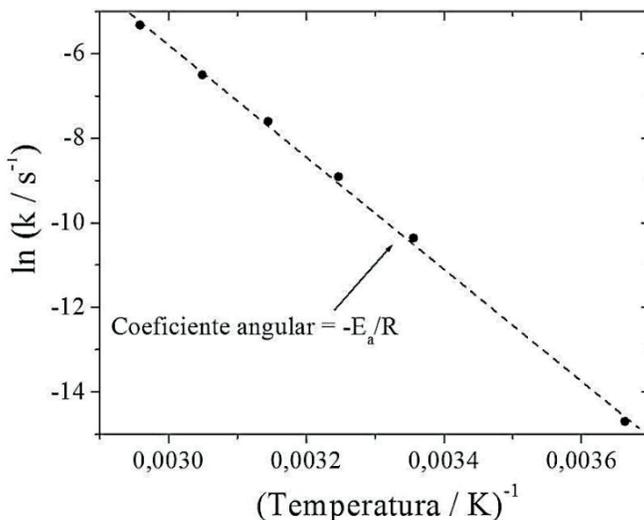



Figura 10.9 Gráfico de Arrhenius para a decomposição do N_2O_5.

Qual é a função de um catalisador?

Um catalisador é uma substância que, quando adicionada em pequena quantidade aos reagentes, aumenta a velocidade da reação fornecendo um caminho diferente de reação (um novo mecanismo) com energia de ativação menor. O catalisador não é consumido na reação, embora este seja consumido em uma etapa, é regenerado em outra etapa posterior do mecanismo de reação. Além disso, ele não aumenta o rendimento porcentual de uma reação (Eq. 8.26), somente a torna mais rápida. Como exemplo, temos a transformação da isonitrila de metila (CH_3NC) em acetonitrila (CH_3CN). Trata-se de uma reação de isomerização de primeira ordem. Estes compostos são isômeros constitucionais (têm os mesmos átomos arranjados de maneira diferente, ou seja, têm estruturas diferentes).

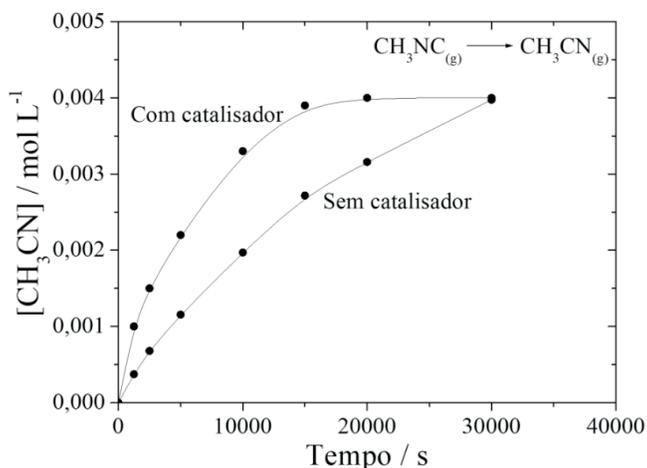



Figura 10.10 Formação do CH_3CN a 472 K.

Qual é a função de um inibidor?

Um inibidor é uma substância que uma vez adicionada aos reagentes diminui a velocidade da reação. Geralmente, estes agem inativando um catalisador ou bloqueando sítios ativos de uma superfície de reação, por exemplo, uma superfície metálica onde acontece a decomposição de um gás.

Quando finaliza uma reação?

Na maioria dos casos, a velocidade de uma reação vai diminuindo com o tempo e dizemos que a reação está finalizada quando os reagentes forem totalmente convertidos em produtos ou, ao menos, quando o reagente limitante (aquele que está em menor quantidade que a estequiométrica) for consumido. A rigor, não existem reações em que os reagentes sejam completamente consumidos, ou seja, sempre permanecerão pequenas quantidades de reagentes, às vezes impossíveis de se detectar.

11. EQUILÍBRIO GASOSO

Qual é a relação que se estabelece entre os conceitos de velocidade e equilíbrio?

Uma vez iniciada a reação sua velocidade diminui na medida em que os reagentes são consumidos. Ao mesmo tempo, a velocidade da reação inversa aumenta na medida em que os produtos são formados. Finalmente, a velocidade na qual os produtos são formados a partir dos reagentes é igual à velocidade na qual os reagentes são formados a partir dos produtos e deste modo a composição da mistura (reagentes + produtos) permanece constante. Dizemos então que a reação é reversível e alcançou um equilíbrio dinâmico. Para ilustrar mostramos a formação do iodeto de hidrogênio a elevadas temperaturas (Eq. 11.1), as variações nas concentrações dos reagentes e produto (Fig. 11.1) e a relação de velocidades das reações direta (k_d) e inversa (k_i) uma vez alcançado o equilíbrio dinâmico (Eq. 11.2 e 11.3).

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2\,HI_{(g)} \qquad (11.1)$$

$$k_d[H_2][I_2] = k_i[HI]^2 \qquad (11.2)$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[HI]^2}{[H_2\,][I_2]} = \text{constante} \qquad (11.3)$$

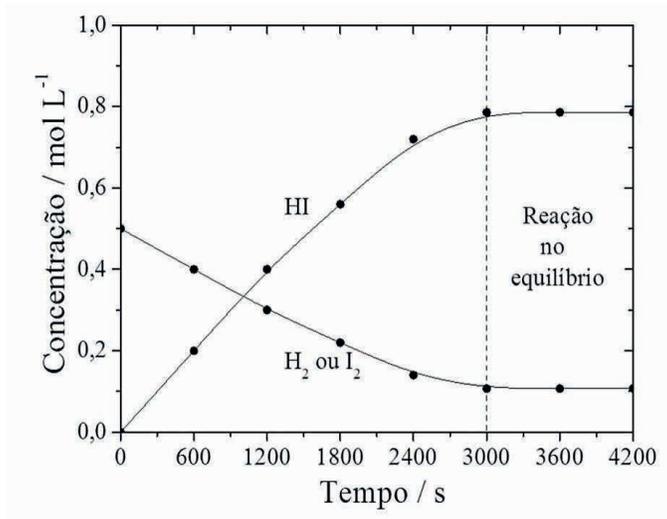



Figura 11.1 Formação do HI a 700 K.

Como surge a constante que caracteriza o equilíbrio?

A partir de resultados experimentais foi concebida a lei da ação das massas, a qual pode ser expressa da seguinte maneira: dada uma reação genérica (Eq. 11.4), uma mistura

de reagentes ou produtos e temperatura constante, o quociente de reação dado pela Equação 11.5 (no caso do uso de concentrações molares) ou pela Equação 11.6 (no caso do uso de pressões parciais) permite acompanhar o grau de avanço da reação e prever a tendência de formar mais produtos ou mais reagentes para alcançar o equilíbrio.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{11.4}$$

$$Q_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} \tag{11.5}$$

$$Q_p = \frac{P_C^c\,P_D^d}{P_A^a\,P_B^b} \tag{11.6}$$

A lei da ação das massas conduz à lei do equilíbrio químico: "quando a reação alcançar o equilíbrio, o valor do quociente de reação Q_c ou Q_p permanecerá constante e, a partir desse momento, Q_c ou Q_p passarão a ser designados como K_c (Eq. 11.7) ou K_p (Eq. 11.8), as chamadas constantes de equilíbrio, respectivamente". Repare que as concentrações e as pressões nas Equações 11.5 e 11.6 são agora diferentes daquelas nas Equações 11.7 e 11.8, estas últimas não mudam com o passar do tempo.

$$K_c = \frac{[C]_{(eq)}^c\,[D]_{(eq)}^d}{[A]_{(eq)}^a\,[B]_{(eq)}^b} \tag{11.7}$$

$$K_p = \frac{P_{C(eq)}^c\,P_{D(eq)}^d}{P_{A(eq)}^a\,P_{B(eq)}^b} \tag{11.8}$$

Como estão relacionadas K_c e K_p?

Como se trata de um equilíbrio em fase gasosa, a pressão parcial de um componente está relacionada com sua concentração molar através da equação do gás ideal (Eq. 7.5). Assim, fazendo as substituições necessárias na Equação 11.8, chegamos à Equação 11.9, na qual R = 0,0821 L atm K^{-1} mol^{-1} e $\Delta n = n_{\text{produtos gasosos}} - n_{\text{reagentes gasosos}}$.

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} \tag{11.9}$$

O que indica o valor numérico da constante de equilíbrio?

Quando $K >> 1 \Rightarrow k_d >> k_i$, os reagentes são consumidos rapidamente e no equilíbrio as concentrações dos produtos serão maiores que as dos reagentes. Por outro lado, se $K << 1 \Rightarrow k_d << k_i$, os produtos formados são convertidos logo em seguida em reagentes e no equilíbrio as concentrações dos reagentes serão maiores que as dos produtos.

O valor da constante de equilíbrio está relacionado com a estequiometria da reação?

Sim, uma mesma reação pode ser balanceada com conjuntos diferentes de coeficientes estequiométricos (um múltiplo de outro) resultando em valores diferentes de constantes de equilíbrio. Comumente, uma reação é balanceada com os menores números naturais possíveis para o cálculo da constante de equilíbrio, mas se multiplicarmos esses coeficientes por um número, o valor da constante será elevado a esse número.

Por que sólidos e líquidos puros não são incluídos nas expressões das constantes de equilíbrio?

Resultados experimentais demonstraram que a quantidade de um sólido ou de um líquido não altera as concentrações dos outros reagentes ou produtos no equilíbrio, apesar de que eles precisam estar presentes no meio de reação para que se estabeleça o equilíbrio.

Quais são as unidades da constante?

A constante de equilíbrio é adimensional, ou seja, não tem unidades porque é assumido que cada concentração contida em sua expressão está dividida por uma unidade de concentração (1,0 mol L^{-1} ou 1,0 atm).

Quais fatores afetam a constante?

A constante de equilíbrio depende apenas da temperatura, justamente pelo fato desta alterar as constantes de velocidade das reações (k_d e k_i) e, consequentemente, a velocidade de reação. Um exemplo interessante é a síntese de amônia. Com o objetivo de conseguir velocidades de reação elevadas, compatíveis com uma produção industrial, essa reação se processa em temperaturas altas e na presença de um catalisador, apesar da constante de equilíbrio ser significativamente menor que em temperaturas ordinárias (Fig. 11.2). É importante destacar que o catalisador aumenta as velocidades tanto da reação direta quanto da inversa, alcançando o equilíbrio mais rapidamente. Pelo fato de aumentar as velocidades igualmente em ambos os sentidos, a composição da mistura (reagentes + produtos) no equilíbrio não é afetada, portanto, a constante de equilíbrio também não.

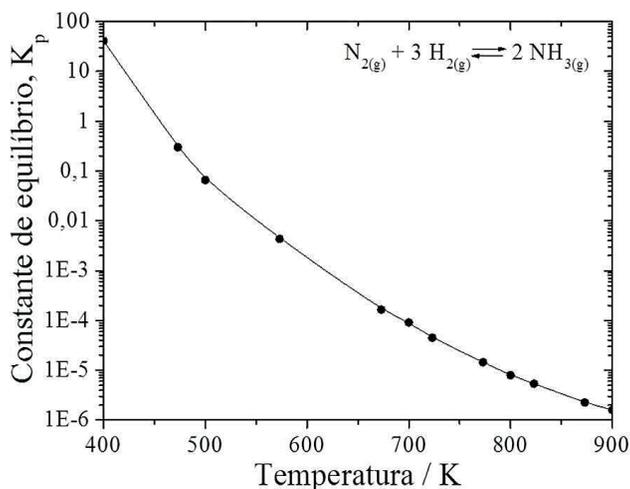



Figura 11.2 Variação da constante de equilíbrio com a temperatura.

Como explicar o efeito das variações de temperatura em um sistema em equilíbrio?

Neste caso, o calor adicionado ou removido a um sistema em equilíbrio pode ser tratado como se fosse um reagente em uma reação endotérmica (Eq. 11.10), ou como se fosse um produto em uma reação exotérmica (Eq. 11.11).

$$aA + bB + calor \rightleftharpoons cC + dD \qquad (11.10)$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD + calor \qquad (11.11)$$

Deste modo, o aumento da temperatura em uma reação endotérmica favorece a formação dos produtos e leva ao aumento de K_p, enquanto em uma reação exotérmica favorece a formação dos reagentes e leva à diminuição de K_p (Fig. 11.2). A equação de Van't Hoff (Eq. 11.12) relaciona as constantes de equilíbrio em diferentes temperaturas, sendo que ΔH_r^o é o calor ou entalpia padrão de reação, K_{p1} é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_1 e K_{p2} é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_2.

$$\ln\frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (11.12)$$

Se todas as reações químicas tendem a alcançar um equilíbrio, por que algumas não conseguem?

A conservação da massa é um requisito para a condição de equilíbrio. Reações realizadas em sistemas abertos que perdem produtos, por exemplo, na forma de gases, nunca alcançam o equilíbrio. Reações que são extremamente lentas parecem não alcançar o equilíbrio, mas em algum momento isso acontecerá.

Qual é a melhor condição para obter um produto químico?

A reação química deve ser processada a uma temperatura que conduza ao maior valor da constante de equilíbrio. Podemos dizer que uma reação será praticamente completa quando a constante de equilíbrio for maior que 1000.

Qual é a diferença entre equilíbrio químico homogêneo e heterogêneo?

No equilíbrio homogêneo, todas as espécies envolvidas encontram-se em uma mesma fase, por exemplo, a reação da Equação 11.13 e a expressão de sua constante na Equação 11.14. Enquanto, no equilíbrio heterogêneo, as espécies encontram-se em duas ou mais fases diferentes, exemplo dado na Equação 11.15 e a correspondente 11.16.

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NH_{3(g)} \qquad (11.13)$$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}\ p_{H_2}^3} \qquad (11.14)$$

$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons H_2S_{(g)} + NH_{3(g)} \qquad (11.15)$$

$$K_p = p_{H_2S}\ p_{NH_3} \qquad (11.16)$$

Em que consiste o princípio de Le Chatelier?

O princípio de Le Chatelier afirma que quando um sistema em equilíbrio é alterado por uma perturbação externa, o sistema tende a se reajustar no sentido de diminuir os efeitos dessa perturbação. Sua aplicação prevê de forma qualitativa como a reação responderá frente a uma perturbação para restabelecer o equilíbrio.

Quais são os fatores que perturbam o equilíbrio de uma reação?

A adição ou a remoção de reagentes ou produtos e as mudanças de pressão mudam temporariamente o equilíbrio.

Como reage um sistema em equilíbrio quando adicionamos ou removemos um reagente ou um produto?

Quando adicionamos um reagente ou um produto, a reação se deslocará no sentido de consumir parte desse reagente ou produto com a finalidade de restabelecer o equilíbrio. Contrariamente, a remoção de um reagente ou um produto fará com que a reação se desloque no sentido de formar mais reagente ou produto, respectivamente. Em ambos os casos, as concentrações no equilíbrio serão diferentes, mas a constante de equilíbrio será a mesma.

Como reage um sistema em equilíbrio quando aumentamos ou diminuímos a pressão total?

Se a pressão total de uma mistura gasosa é aumentada pela diminuição do volume, o sistema se deslocará no sentido de diminuir o número de moléculas de gás para restabelecer o equilíbrio. Contrariamente, a diminuição da pressão total causará um deslocamento da reação no sentido de produzir mais moléculas de gás. Em ambos os casos, as pressões parciais no equilíbrio serão diferentes, mas a constante de equilíbrio será a mesma.

Como reage um sistema em equilíbrio quando adicionamos um gás inerte?

A pressão total do sistema aumentará, mas as pressões parciais dos reagentes e produtos não serão alteradas, portanto, não haverá deslocamento da reação no equilíbrio.

12. O EQUILÍBRIO AQUOSO

Qual é o equilíbrio homogêneo frequentemente encontrado em soluções aquosas?

O equilíbrio ácido-base, o qual está presente em soluções que contêm compostos moleculares ou iônicos.

Como podemos diferenciar um ácido de uma base?

Segundo Bronsted-Lowry, um ácido é uma substância que pode ceder íons hidrogênio (H^+) para outra. Contrariamente, uma base é uma substância que pode receber íons H^+. Portanto, uma substância comporta-se como um ácido apenas se outra comporta-se como uma base.

Qual é o papel da água neste tipo de equilíbrio?

A água cumpre um papel fundamental, ela é a base que precisa de um ácido para gerar o íon hidrônio (H_3O^+) e é o ácido que precisa de uma base para gerar o íon hidroxila (OH^-).

Qual a diferença entre íon hidrogênio e íon hidrônio?

Um íon hidrogênio é simplesmente um próton. Devido ao seu pequeno tamanho, tem a habilidade de reagir fortemente como um dos pares de elétrons não-ligantes da molécula de água (Fig. 4.9) para formar o íon hidrônio (Eq. 12.1). Tanto H^+ como H_3O^+ são usados de forma indistinta, entretanto, prefere-se o primeiro por simplicidade, apesar de que o segundo representa melhor a realidade.

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (12.1)$$

Mas, a água é um composto iônico ou molecular?

A água é um composto molecular, mas uma pequena quantidade de moléculas está dissociada em íons H^+ e OH^-. Assim, se estabelece um equilíbrio dinâmico entre as três espécies ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$), cuja constante é chamada de produto iônico da água ($K_w = [H^+][OH^-]$) e tem o valor de 10^{-14} à temperatura de 25 ºC. O subíndice w em K_w, refere-se à inicial da palavra "water", que significa água na língua inglesa. De acordo com a Figura 12.1, o aumento da temperatura leva ao aumento de K_w (aumento da quantidade de moléculas dissociadas), condizente com um processo de dissociação endotérmico.

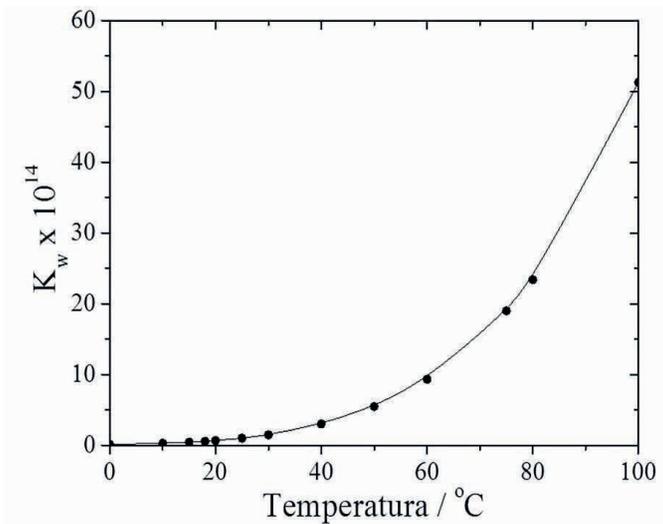



Figura 12.1 Variação do produto iônico da água com a temperatura.

Dissociação e ionização são sinônimas?

Não, a dissociação é um termo mais amplo e se refere ao processo de separação de um composto em átomos ou em íons e a ionização é a formação de um íon a partir de um átomo ou molécula.

Como mensurar a acidez ou a basicidade de uma solução?

O produto iônico da água é particularmente importante porque o equilíbrio entre as espécies H_2O, H^+ e OH^- também está presente em qualquer solução aquosa. Dizemos que uma solução é ácida quando $[H^+] > [OH^-]$, neutra quando $[H^+] = [OH^-]$ e básica quando $[H^+] < [OH^-]$. Para mensurar essas concentrações foi criado o pH. Este termo é a abreviação de potencial hidrogeniônico e é definido como o cologaritmo da concentração molar do íon (Eq. 12.2). Sua escala varia de 0 a 14 e indica acidez quando o valor de pH é menor que 7, neutralidade quando igual a 7 e alcalinidade quando maior que 7. Num laboratório, o pH é medido com um aparelho eletrônico chamado pHmetro.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \qquad (12.2)$$

Como funciona um pHmetro?

Este aparelho consiste, basicamente, em um par de eletrodos montados num único corpo chamado eletrodo de vidro combinado (Fig. 12.2). Um dos eletrodos do par é um eletrodo de membrana de vidro chamado de indicador e o outro é um eletrodo de prata-cloreto de prata chamado de referência (Fig. 15.4). Ambos os eletrodos estão conectados externamente a um voltímetro de alta impedância e internamente à solução que se pretende

medir o pH. Diferenças nas concentrações do íon H^+ em ambos os lados da membrana de vidro geram mudanças nos valores de tensão medidos pelo voltímetro. O pHmetro é calibrado com soluções de pH perfeitamente conhecidos a 25 ºC (soluções tampão) para transformar estes valores de tensão em escala de valores de pH. Quando se deseja medir a acidez de soluções de ácidos fortes de pH < 1,0, o valor do pH medido é frequentemente maior que o pH verdadeiro devido à saturação de H^+ na superfície da membrana de vidro. Esse deslocamento de valores é conhecido como Erro Ácido. Esta dificuldade na medida experimental do pH pode ser contornada fazendo-se uma diluição da solução original, de 1 para 100 ou para 1000, tornando-a mais próxima do tampão ácido de calibração, aumentando assim a precisão e a exatidão da medida.

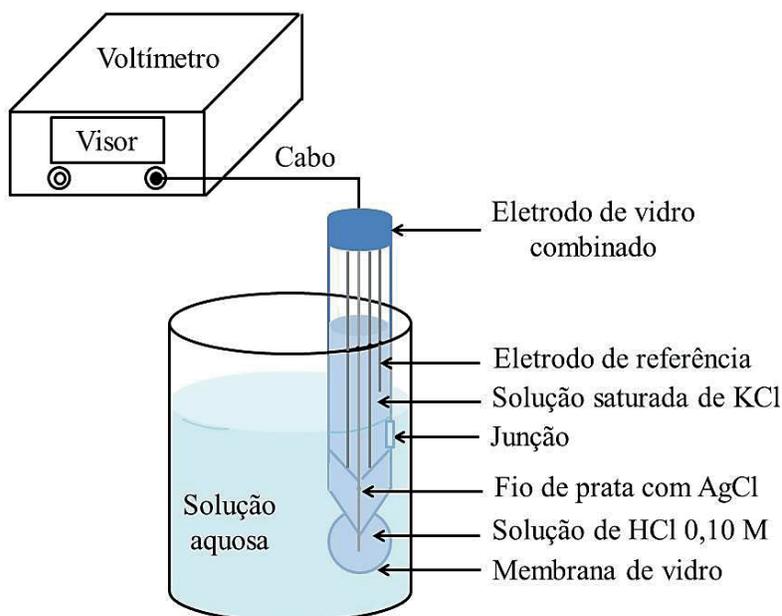



Figura 12.2 Medida do pH de uma solução aquosa com um pHmetro de bancada

Se o pH de uma solução 0,1 M de HCl for 1,0, então o pH de uma 10^{-8} M será 8,0?

Certamente não. Em soluções de concentrações muito baixas (≤ 10^{-6} mol L^{-1}) a dissociação da água deve ser levada em conta. Neste caso, o pH deve ser calculado a partir das seguintes equações: o balanço de cargas (condição de eletroneutralidade) (Eq. 12.3), o balanço de matéria (conservação das massas) (Eq. 12.4) e o produto iônico da água (Eq. 12.5).

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] \qquad (12.3)$$

$$[HCl] = [Cl^-] \quad (12.4)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (12.5)$$

Substituindo a Equação 12.3 na 12.4 e a equação resultante na 12.5 chegamos à Equação 12.6.

$$[H^+]^2 - [HCl][H^+] - K_w = 0 \quad (12.6)$$

Resolvendo a equação de segundo grau temos que para uma solução 10^{-8} M de HCl, $[H^+] = 1,5\times10^{-7}$ mol L^{-1} e pH = 6,82.

Como podemos diferenciar dois ácidos entre si?

Podemos diferenciar um do outro pela capacidade que cada um deles apresenta em ceder íons H^+, o que se costuma chamar de força de cada ácido. Assim, destacam-se dois grandes grupos: os ácidos fortes, cujas moléculas transferem totalmente seus íons H^+ para as moléculas de água e os ácidos fracos (a maioria dos ácidos), nos quais somente uma fração de suas moléculas está dissociada. Consequentemente, se temos duas soluções de ácidos diferentes da mesma concentração, aquele mais forte (mais dissociado) apresentará menor pH.

Quais são os ácidos e as bases comumente empregados nos laboratórios?

Ácidos fortes: HCl, H_2SO_4 e $HClO_4$ (perclórico).

Ácidos fracos monopróticos: HCH_3COO (acético), HCOOH (fórmico) e HClO (hipocloroso).

Ácidos fracos dipróticos: $H_2C_2O_4$ (oxálico) e H_2S.

Bases fortes: NaOH, KOH e $Ba(OH)_2$.

Bases fracas: NH_3 (ou NH_4OH) e CH_3NH_2 (metilamina).

Como determinar a concentração de uma solução de um ácido ou uma base?

A maioria das substâncias “envelhece”, isto é, sofre um processo de hidratação, carbonatação, oxidação ou simplesmente de decomposição por ação da atmosfera, radiação de luz e calor. Por estas razões, para determinar a concentração de uma solução de um ácido ou uma base é comumente realizada uma titulação (Fig. 12.3). Nesta técnica, uma solução padrão (solução de concentração perfeitamente conhecida) é adicionada gradualmente desde uma bureta a certo volume de uma solução de um ácido ou de uma base de concentração desconhecida (solução de análise) contida num frasco de Erlenmeyer. O gotejamento finaliza quando uma substância indicadora (um indicador ácido-base como fenolftaleína, azul de bromotimol, vermelho de fenol, etc.), previamente adicionada à solução de análise, muda de cor. Nesse momento é dito que se atingiu o ponto de equivalência, ou seja, a

reação de neutralização foi completa. Uma vez conhecido o volume gasto da solução padrão, calcula-se a concentração da solução de análise. As substâncias comumente usadas na preparação de soluções padrão são o carbonato de sódio, para titulação de soluções ácidas (Eq. 12.7) e o hidrogenoftalato de potássio, para titulação de soluções básicas (Eq. 12.8).

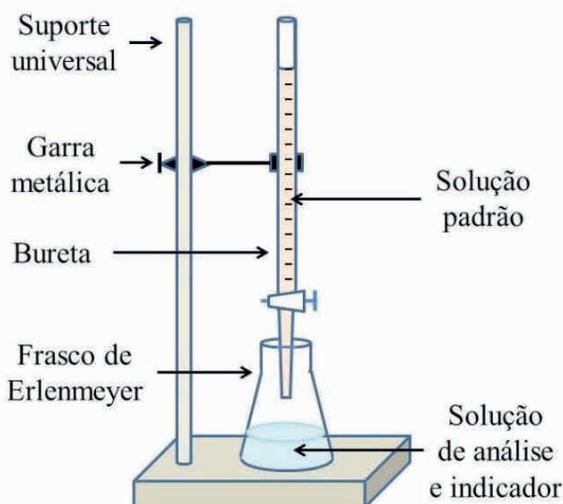



Figura 12.3 Titulação ácido-base.

Quais propriedades distinguem ácidos ou bases fortes dos fracos?

Aquelas vinculadas com a dissociação, por exemplo, a condutividade elétrica e a reatividade. Soluções aquosas de ácidos ou bases fortes são mais condutoras, uma vez que a carga é transportada pelos íons. As reações redox de deslocamento de hidrogênio (Eq. 8.5) acontecem mais rapidamente em soluções aquosas de ácidos fortes devido a uma maior disponibilidade de íons H^+. É oportuno mencionar que não existe uma relação direta entre dissociação e solubilidade. Por exemplo, HCl e HCH_3COO são ácidos muito solúveis em água, por outro lado, NH_3 é uma base fraca muito solúvel, KOH e $Ba(OH)_2$ são bases fortes, mas a primeira é muito solúvel e a segunda pouco solúvel em água.

Como é representado o equilíbrio de dissociação de ácidos e bases fracos?

Os ácidos são comumente representados pela Equação 12.9, onde o reagente principal é o ácido na sua forma molecular (HA) e os produtos são o íon H_3O^+ e o ânion ou

base conjugada (A^-). Por outro lado, as bases são representadas pela Equação 12.10, onde o reagente principal é a base na sua forma molecular (B) e os produtos são o íon OH^- e o cátion ou ácido conjugado (BH^+). Por exemplo, se HA for HCH_3COO (ácido acético) então A^- será CH_3COO^- (íon acetato) e, se B for NH_3 (amônia) então BH^+ será NH_4^+ (íon amônio).

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad (12.9)$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad (12.10)$$

Qual é o parâmetro quantitativo utilizado para avaliar o equilíbrio de dissociação?

O parâmetro é a constante de dissociação do ácido (K_a) (Eq. 12.11) ou da base (K_b) (Eq. 12.12). Este é um indicador do grau de dissociação, de modo que quanto maior for o valor da constante, maior será número de moléculas de ácido ou de base dissociadas, menor será o pH da solução ácida e maior será o pH da solução básica, respectivamente. Cabe mencionar que a H_2O não está na expressão da constante de equilíbrio porque é o solvente de soluções geralmente diluídas, portanto, a quantidade de moléculas de H_2O é tão elevada que se considera praticamente constante.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (12.11)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (12.12)$$

Como quantificar o grau de dissociação?

Uma vez conhecido o valor da constante, o grau de dissociação pode ser avaliado por meio da percentagem de dissociação ($\%_{Dissoc}$) (Eq. 12.13). Se compararmos duas soluções de ácidos fracos diferentes da mesma concentração (igual número inicial de mols), aquele com maior $\%_{Dissoc}$ terá maior número de mols dissociados e a solução apresentará menor pH.

$$\%_{Dissoc} = \frac{\text{número de mols dissociados}}{\text{número inicial de mols}} \times 100 \quad (12.13)$$

Como podemos determinar experimentalmente $\%_{Dissoc}$ de um ácido?

Por crioscopia (Eq. 9.3), soluções aquosas diluídas de ácidos fracos (0,1 molal ou menor) se comportam como soluções ideais. Observa-se na Equação 12.14 que, uma vez preparada a solução do ácido, é necessário somente medir a diminuição do ponto de congelamento (ΔT_c) e dividir por K_c para obter a molalidade no equilíbrio.

$$\%_{\text{Dissoc}} = \frac{\text{molalidade inicial} - \text{molalidade no equilíbrio}}{\text{molalidade inicial}} \times 100 \qquad (12.14)$$

Por que a $\%_{\text{Dissoc}}$ de ácidos ou bases aumenta com a diluição da solução?

Quando um ácido ou uma base são diluídos, o número de espécies (moléculas não dissociadas + íons) por unidade de volume diminui. Mas, a H_2O não é somente o solvente, ela é também a base ou o ácido que precisa de um ácido ou de uma base para se dissociar. De acordo com o princípio de Le Chatelier, para opor-se a essa perturbação, ou seja, o aumento de moléculas de H_2O (a diluição), o equilíbrio desloca-se no sentido de gerar maior número de íons (produtos) (Fig. 12.4). A Figura 12.5 mostra o efeito da diluição de uma solução de ácido acético sobre a $\%_{\text{Dissoc}}$.

$$HA + \overset{\text{aumenta}}{H_2O} \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

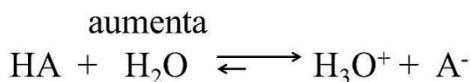



Figura 12.4 A diluição de um ácido fraco deslocando o equilíbrio.

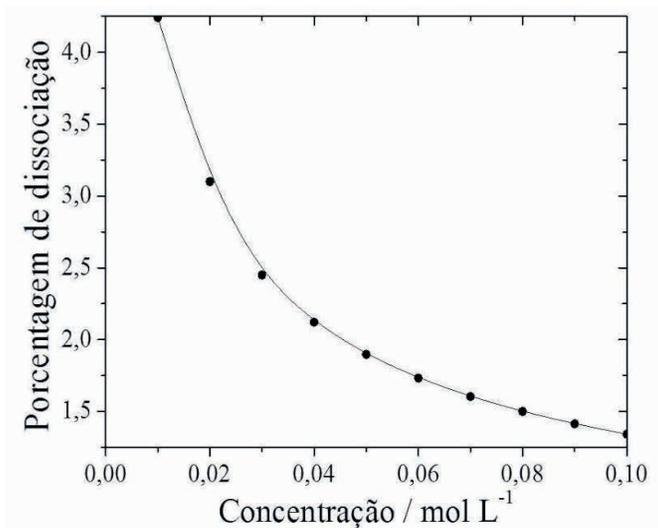



Figura 12.5 Variação da porcentagem de dissociação do HCH_3COO com a concentração.

Se a $\%_{\text{Dissoc}}$ de uma solução concentrada de um ácido for menor do que a de uma solução diluída do mesmo ácido, por que esta última apresentará maior pH?

Em termos matemáticos estamos comparando uma porcentagem menor de um número maior (a concentração) com uma porcentagem maior de um número menor. Como resultado teremos um número de mols dissociados e uma concentração de H^+ menor na solução diluída e, portanto, esta apresentará maior pH.

Os ácidos monopróticos (HA) são mais fracos que os dipróticos (H_2A)?

À primeira vista, pelo fato dos ácidos dipróticos poderem ceder mais de um íon H^+ por molécula conduz a pensar erroneamente que sim quando, na realidade, a força de um ácido depende principalmente da sua estrutura molecular e das forças das ligações entre seus átomos. Nos ácidos dipróticos, a $\%_{Dissoc}$ na primeira reação (Eq. 12.15) é muito maior que na segunda (Eq. 12.16), o que parece razoável, pois é mais fácil remover um íon H^+ de uma molécula neutra (H_2A) do que de um íon negativo (HA^-). Portanto, o pH da solução será determinado pelo valor da primeira constante de dissociação (K_{a1}). Por exemplo, comparando soluções de ácidos fracos diferentes, de mesma concentração, temos a seguinte ordem crescente de acidez: H_2S ($K_{a1} = 1,3\times10^{-7}$) $<$ HCH_3COO ($K_a = 1,8\times10^{-5}$) $<$ HCOOH ($K_a = 1,7\times10^{-4}$) $<$ $H_2C_2O_4$ ($K_{a1} = 5,9\times10^{-2}$).

$$H_2A + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HA^- \quad (12.15)$$

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^{2-} \quad (12.16)$$

O que se entende por efeito do íon comum?

É o efeito produzido pela adição de um íon que seja comum a algum dos íons no equilíbrio de dissociação. Assim, a dissociação de um ácido fraco ou de uma base fraca é reprimida pela adição de um ácido forte ou de uma base forte. De acordo com o princípio de Le Chatelier, para opor-se a essa perturbação (a adição) o equilíbrio desloca-se no sentido de gerar maior número de moléculas (reagentes) (Fig. 12.6).

$$HA + H_2O \;\overset{\text{aumenta}}{\rightleftharpoons}\; H_3O^+ + A^-$$

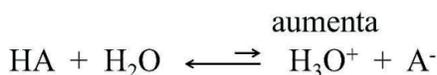



Figura 12.6 A adição de um ácido forte deslocando o equilíbrio.

A neutralização de um ácido por uma base produz uma solução neutra?

O pH da solução resultante só será igual a 7 quando: i) uma base forte neutralizar um ácido forte, de modo que, os íons do sal formado não causarão qualquer reação ácido-base (Eq. 12.17); ii) uma base fraca neutralizar um ácido fraco com igual valor de constante de dissociação ($K_a = K_b$) (Eq. 12.18).

$$HCl_{(aq)} + KOH_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + KCl_{(aq)} \quad (12.17)$$

$$HCH_3COO_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + NH_4CH_3COO_{(aq)} \quad (12.18)$$

Quais são os sais que alteram o pH de suas soluções aquosas?

Os sais provenientes da neutralização de ácidos fracos com bases fortes, por exemplo: F^-, CH_3COO^-, CO_3^{2-} e S^{2-} de metais alcalinos aumentam o pH.

Os sais provenientes da neutralização de bases fracas com ácidos fortes, por exemplo: Cl^-, ClO_4^-, NO_3^- e SO_4^{2-} de amônio diminuem o pH.

Por que essas soluções ou são básicas ou são ácidas?

Os sais que se dissolvem em água estão completamente dissociados e suas propriedades ácido-base estão vinculadas com os cátions e ânions produzidos. Portanto, o pH da solução de um sal depende da acidez e da basicidade relativas desses íons. Quando a água reage com esses íons de forma diferente (reação de hidrólise), viabiliza a produção ou de OH^- (Eq. 12.19) ou de H_3O^+ (Eq. 12.20). A hidrólise do ânion (A^-) somente acontecerá se este for uma base suficientemente forte para remover um íon H^+ da água. Analogamente, a hidrólise do cátion (BH^+) somente acontecerá se este for um ácido suficientemente forte para ceder um íon H^+ para a água.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (12.19)$$

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ \qquad (12.20)$$

Qual é o parâmetro quantitativo utilizado para avaliar o equilíbrio de hidrólise?

O parâmetro é a constante de hidrólise (K_h) (Eq. 12.21 e 12.22). Quanto maior for o valor desta constante, maior será o efeito da hidrólise ou do ânion (A^-) ou do cátion (BH^+) sobre o pH.

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \qquad (12.21)$$

$$K_h = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \qquad (12.22)$$

Como saber, dentre vários ânions de uma solução salina, qual terá maior tendência à hidrólise?

Será o equilíbrio que apresentar o maior K_h, ou seja, o ânion que gere o ácido mais fraco (menor K_a). Para demonstrar esta afirmação basta multiplicar o numerador e o denominador da Equação 12.21 por $[H_3O^+]$ para chegar à Equação 12.23.

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}\,\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} \qquad (12.23)$$

Como saber, dentre vários cátions de uma solução salina, qual terá maior tendência à hidrólise?

Será o equilíbrio que apresentar o maior K_h, ou seja, o cátion que gere a base mais fraca (menor K_b). Para demonstrar esta afirmação basta multiplicar o numerador e o denominador da Equação 12.22 por $[OH^-]$ para chegar à Equação 12.24.

$$K_h = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (12.24)$$

Como prever o pH de uma solução quando ocorre uma reação de hidrólise?

O rearranjo das Equações 12.21 e 12.22 conduz às Equações 12.25 e 12.26, onde $[A^-]$ e $[BH^+]$ são as concentrações das soluções, em cada caso. Repare que o pH depende da constante de dissociação e da concentração da solução. Nos sais de ácidos fracos, quanto mais fraco for o ácido ou maior for a concentração da solução, maior será o seu pH. Por exemplo, se compararmos uma solução de NaF com outra de $NaCH_3COO$ de mesma concentração, esta última apresentará maior pH porque $K_{HCH_3COO} < K_{HF}$. Se aumentar a concentração de qualquer uma dessas soluções, o pH aumentará. Por outro lado, nos sais de bases fracas, quanto mais fraca for a base ou maior for a concentração da solução, menor será o seu pH. Por exemplo, se compararmos uma solução de CH_3NH_3Cl com outra de NH_4Cl de mesma concentração, esta última apresentará menor pH porque $K_{NH_3} < K_{CH_3NH_2}$. Se aumentar a concentração de qualquer uma dessas soluções, o pH diminuirá.

$$pH = 14 + \log \sqrt{\frac{K_w [A^-]}{K_a}} \quad (12.25)$$

$$pH = -\log \sqrt{\frac{K_w [BH^+]}{K_b}} \quad (12.26)$$

O que é uma solução-tampão?

A solução-tampão é constituída por dois solutos, um ácido fraco (HA) e um sal de sua base conjugada (A^-) ou uma base fraca (B) e um sal de seu ácido conjugado (BH^+). Sua principal característica é a resistência às mudanças de pH quando um ácido ou uma base for adicionado a esta solução.

Como são classificados os tampões?

Tampões ácidos são aqueles que estabilizam o pH num valor menor que 7, por exemplo: $HCH_3COO/NaCH_3COO$ e HCOOH/NaHCOO.

Tampões básicos são aqueles que estabilizam o pH num valor maior que 7, por exemplo: NH_3/NH_4Cl e CH_3NH_2/CH_3NH_3Cl.

Como um tampão ácido mantém o pH?

Um tampão ácido mantém o pH por meio de um equilíbrio ácido-base. Quando um ácido forte é adicionado, os íons H_3O^+ são removidos pela base conjugada (A^-), formando mais ácido fraco (HA) e H_2O. Por outro lado, se uma base forte for adicionada, os íons OH^- reagem com o ácido fraco (HA) para formar a base conjugada (A^-) e H_2O (Eq. 12.27).

$$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O \qquad (12.27)$$

Como um tampão básico mantém o pH?

Um tampão básico mantém o pH por meio de outro equilíbrio ácido-base. Quando um ácido forte for adicionado, os íons H_3O^+ são removidos pela base fraca (B), formando mais ácido conjugado (BH^+) e H_2O. Por outro lado, se uma base forte for adicionada, os íons OH^- reagem com o ácido conjugado (BH^+) para formar a base fraca (B) e H_2O (Eq. 12.28).

$$BH^+ + OH^- \rightleftharpoons B + H_2O \qquad (12.28)$$

Um tampão resiste a qualquer quantidade adicionada de um ácido ou de uma base?

Não. A resistência à mudança de pH é chamada de capacidade do tampão. Quanto maiores forem as concentrações do par conjugado HA/A- ou B/BH^+, maior será a quantidade de ácido ou de base que pode ser neutralizada pelo efeito tampão. Normalmente, tampões são preparados de soluções de 0,1 a 1 mol L^{-1}.

Como podemos calcular o pH de uma solução tampão?

A equação de Henderson-Hasselbalch permite calcular facilmente o pH de uma solução tampão, seja o tampão ácido (Eq. 12.29) ou básico (Eq. 12.30) (lembre-se que nessas equações $[A^-]$ e $[BH^+]$ são as concentrações dos sais). Repare que o pH de uma solução é principalmente estabelecido pelo valor de K_a ou K_b, segundo o caso.

$$pH = -\log K_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]} \qquad (12.29)$$

$$pH = 14 + \log K_b + \log\frac{[B]}{[BH^+]} \qquad (12.30)$$

Qual é o equilíbrio heterogêneo frequentemente encontrado em soluções aquosas?

O equilíbrio de solubilidade, o qual se estabelece entre um sal (ou hidróxido) sólido e seus íons dissolvidos em uma solução saturada (Eq. 12.31). Neste equilíbrio dinâmico

não existe um sentido preferencial que favoreça reagentes (soluto sólido) ou produtos (íons em solução). De acordo com o princípio de Le Chatelier, a adição de água (uma perturbação) conduzirá à dissolução parcial do sal e a adição de sal (outra perturbação) conduzirá à precipitação, aumentando o corpo de fundo.

$$B_aA_{b(s)} \rightleftharpoons aB^{b+}_{(aq)} + bA^{a-}_{(aq)} \qquad (12.31)$$

Uma solução saturada precisa ter corpo de fundo?

Não necessariamente, uma solução saturada com corpo de fundo após ser filtrada continua sendo saturada (Fig. 12.7), mas não se estabelece o equilíbrio de solubilidade porque a fase sólida não esta presente.

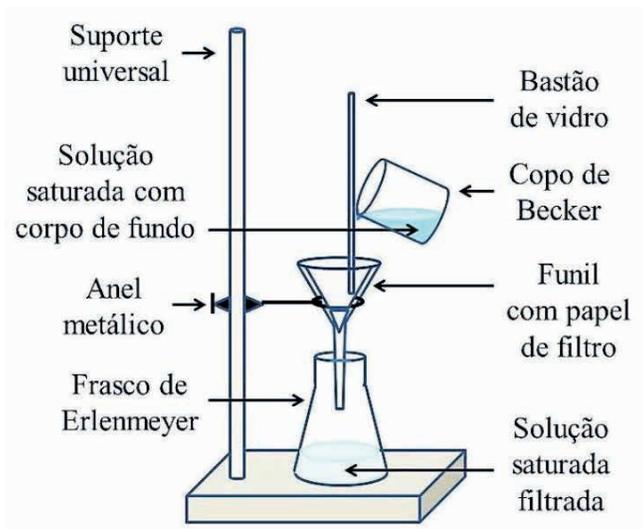



Figura 12.7 Filtração simples.

Qual é o parâmetro quantitativo utilizado para avaliar o equilíbrio de solubilidade?

Dado o equilíbrio de solubilidade representado pela Equação 12.31, o parâmetro é a constante do produto de solubilidade (K_{ps}), cuja expressão é dada pela Equação 12.32.

$$K_{ps} = [B^{b+}]^a[A^{a-}]^b \qquad (12.32)$$

Quanto menor for o valor dessa constante, menor será a solubilidade do sal (ou hidróxido). O conhecimento do K_{ps} permite prever se acontecerá ou não a precipitação em uma reação ou planejar uma precipitação seletiva com o objetivo de separar diferentes íons de uma solução salina. Por exemplo, se a uma solução salina contendo Pb^{2+} e Zn^{2+} adicionarmos solução de HCl, $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1,6\times10^{-5}$) precipitará, enquanto Zn^{2+}

permanecerá em solução, porque $ZnCl_2$ é muito solúvel. Seguidamente, o $PbCl_2$ sólido poderá ser separado da solução de Zn^{2+} por filtração. A partir da expressão do produto de solubilidade (Eq. 12.33) podemos calcular a concentração de Cl^- necessária para iniciar a precipitação do $PbCl_2$ (Eq. 12.34).

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 \quad (12.33)$$

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}} \quad (12.34)$$

Qual é o critério para considerar um sal solúvel, pouco solúvel ou praticamente insolúvel?

Um sal (ou hidróxido) é considerado solúvel em água quando a reação de dissolução é completa (o soluto sólido foi convertido completamente em íons em solução), o que seria equivalente a dizer que a constante do produto de solubilidade é maior que 1. Caso contrário, o sal (ou hidróxido) é pouco solúvel ou praticamente insolúvel.

O sal que tem menor produto de solubilidade é menos solúvel em água?

Sim, se as relações estequiométricas entre cátion e ânion nos sais forem as mesmas (mesma fórmula). Por exemplo, CaF_2 ($K_{ps} = 1,7\times10^{-10}$) e $PbBr_2$ ($K_{ps} = 4,0\times10^{-5}$), o primeiro é menos solúvel que o segundo.

A adição de determinada quantidade de um ânion ou de um cátion comum diminui na mesma proporção a solubilidade de um sal?

Se outros equilíbrios não acontecem simultaneamente, o efeito do íon comum será o mesmo quando a relação entre cátion e ânion no sal for 1 : 1, caso contrário, o efeito será diferente. Por exemplo, o CaF_2 (relação 1 : 2) é mais insolúvel em uma solução de NaF do que em uma solução de $CaCl_2$ da mesma concentração.

A adição de um íon diferente aos íons do sal pode afetar a sua solubilidade?

Sim, quando um ânion adicionado a uma solução saturada formar um complexo estável com o cátion do sal a sua solubilidade aumentará. Por exemplo, a dissolução do AgCl ($K_{ps} = 1,8\times10^{-10}$) pelo íon cianeto (Eq. 12.35 e 12.36). Também quando uma solução saturada de um sal de ácido fraco e base forte for acidificada a sua solubilidade aumentará. Por exemplo, a dissolução do CaF_2 ($K_{ps} = 1,7\times10^{-10}$) devido à associação dos íons H^+ e F^- (Eq. 12.37 e 12.38). A diminuição da concentração de um íon livre, seja por complexação ou associação, desloca o equilíbrio de solubilidade para a formação de produtos, assim, mais sólido é dissolvido e íons são liberados para a solução.

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \tag{12.35}$$

$$Ag^{+}_{(aq)} + 2\,CN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^{-}_{(aq)} \tag{12.36}$$

$$CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,F^{-}_{(aq)} \tag{12.37}$$

$$F^{-}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons HF_{(aq)} \tag{12.38}$$

13. OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

O que são compostos de coordenação?

São aqueles que contêm pelo menos um complexo, isto é, uma espécie central (um átomo ou um íon de um metal) rodeada por moléculas ou íons que são chamados de ligantes. A química dos metais de transição é marcada pela tendência à formação de complexos (Tab. 13.1).

Composto de coordenação	Natureza	Cátion	Ânion
$[Ni(CO)_4]$ Tetracarbonilníquel(0)	Organometálico	-----	-----
$Na_3[AlF_6]$ Hexafluoroaluminato(III) de sódio	Sal	Na^+	$[AlF_6]^{3-}$
$K_4[Fe(CN)_6]$ Hexacianoferrato(II) de potássio	Sal	K^+	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ Sulfato de tetraamincobre(II)	Sal	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	SO_4^{2-}
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ Tetracloroplatinato(II) de tetraaminplatina(II)	Sal	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	$[PtCl_4]^{2-}$

Tabela 13.1 Cinco compostos de coordenação contendo diferentes complexos.

Os sais hidratados são compostos de coordenação?

Nem todos. Por exemplo, quando os sais são de metais alcalinos ou de alcalino-terrosos ($LiCl.H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$ e $Na_2CO_3.10H_2O$ ou $MgSO_4.7H_2O$, $CaSO_4.2H_2O$, $CaCl_2.6H_2O$, $Sr(NO_3)_2.4H_2O$ e $BaCl_2.2H_2O$, etc.) um número determinado de moléculas de água ocupa certos lugares (sítios) na rede cristalina sem estar fortemente ligado a um íon específico. Estes tipos de sais recebem o nome de hidratos e as moléculas de água são chamadas de águas de hidratação ou de cristalização.

Como se unem os ligantes à espécie central?

Os ligantes têm pelo menos um par de elétrons não compartilhado que pode ser doado à espécie central para formar ligações covalentes coordenadas. Dizemos que os ligantes atuam como bases de Lewis (doadores de pares de elétrons) e a espécie central como um ácido de Lewis (receptor de pares de elétrons). Quando o ligante possui somente um átomo doador, por exemplo: F^-, Cl^-, Br^-, OH^-, CN^-, SCN^-, CO, H_2O, NH_3, C_5H_5N (piridina ou "py") ou $P(C_6H_5)_3$ (trifenilfosfina ou "PPh_3"), é chamado de monodentado e quando possui mais de um, por exemplo: $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (etilenodiamina ou "en"), $C_2O_4^{2-}$ (íon oxalato ou "ox") ou $C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$ (íon etilenodiaminatetraacetato ou "EDTA"),

é chamado de polidentado ou quelante. A espécie central unida aos ligantes forma a esfera de coordenação do complexo (uma esfera imaginária) como ilustrada na Figura 13.1, que neste caso particular trata-se de um quelato (palavra de origem grega que significa "garra").

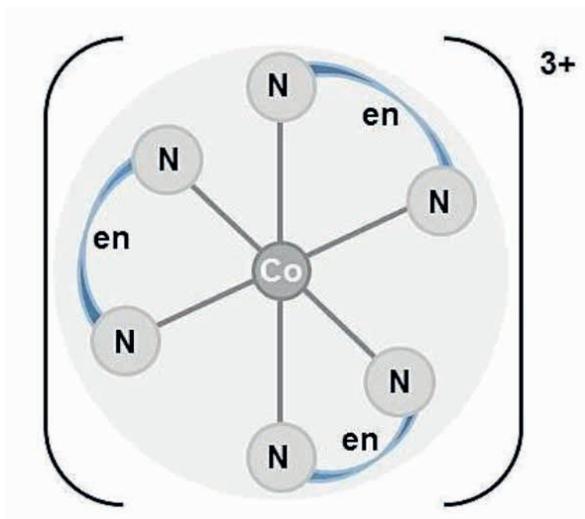



Figura 13.1 Esfera de coordenação do $[Co(en)_3]^{3+}$, íon trietilenodiaminacobalto(III).

Quantos ligantes podem se unir a uma espécie central?

Definimos número de coordenação como o número de doadores de pares de elétrons que se unem à espécie central. Esse número depende da natureza e do tamanho da espécie central e dos ligantes. Distintos ligantes (moléculas polares e ânions) podem interagir de forma diferente com a espécie central. Por exemplo, o Ni^{2+} em $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, íon hexaaquaníquel(II) e em $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, íon hexaaminníquel(II) está hexacoordenado, mas em $[Ni(CN)_4]^{2-}$, íon tetracianoniquelato(II) e em $[NiCl_4]^{2-}$, íon tetracloroniquelato(II) está tetracoordenado. Espera-se também que quanto maior for o tamanho do ligante, menor será o número de coordenação devido ao impedimento estérico. Por exemplo, o Fe^{3+} é capaz de coordenar-se a seis F^- para formar $[FeF_6]^{3-}$, íon hexafluoroferrato(III) (Fig. 13.2), mas coordena apenas quatro Cl^- para formar $[FeCl_4]^-$, íon tetracloroferrato(III).

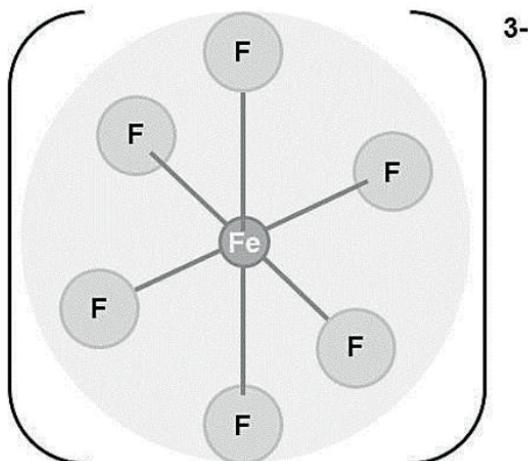



Figura 13.2 Esfera de coordenação do $[FeF_6]^{3-}$.

Como calcular a carga resultante do complexo?

A carga de um complexo é a soma das cargas da espécie central (número de oxidação) e de seus ligantes. Se os ligantes não tiverem carga, por exemplo: CO, H_2O, NH_3 ou $H_2NCH_2CH_2NH_2$, o número de oxidação da espécie central será a carga do complexo (0, +1, +2, +3,...etc.). Se os ligantes tiverem cargas, por exemplo: F^-, Cl^-, Br^-, OH^-, CN^-, SCN^-, $C_2O_4^{2-}$ ou $C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$, teremos que levar em conta o número de coordenação (Fig. 13.3).

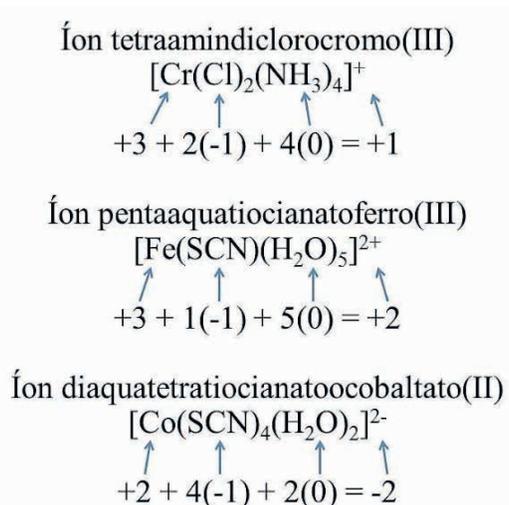



Figura 13.3 Composição da carga de alguns íons complexos.

Como estão posicionados os ligantes na esfera de coordenação?

O número de coordenação e a geometria de um complexo estão inter-relacionados. Os íons complexos mais comuns têm número de coordenação igual a seis e tendem a

adotar a geometria octaédrica, como no $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, íon hexaamincobalto (III). Os íons complexos de número de coordenação quatro podem ser tetraédricos como no $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, íon tetraaminzinco (II) ou quadrado planares como no $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, íon tetraaminplatina (II), enquanto que, aqueles de número de coordenação dois, são lineares como no $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, íon diaminprata (I).

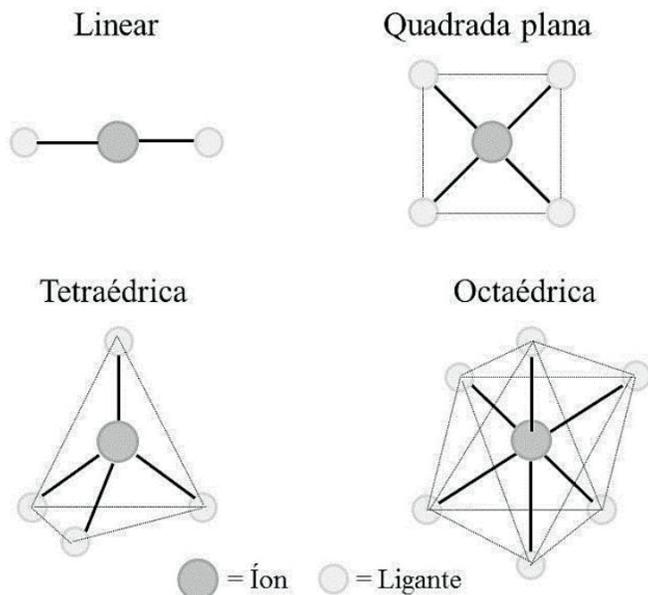



Figura 13.4 Ilustração das geometrias mais comuns dos íons complexos.

Como estão posicionados os ligantes uns em relação aos outros?

A pergunta parece não ter sentido se o complexo tiver todos seus ligantes iguais, mas quando os ligantes são diferentes existem diferentes maneiras de posicioná-los em uma mesma geometria, podendo gerar diferentes complexos chamados de estereoisômeros. Um tipo de estéreoisomerismo, típico dos complexos quadrado planos e octaédricos, é o isomerismo geométrico, no qual dois ligantes iguais podem estar posicionados em vértices adjacentes ou opostos, gerando dois complexos (o *cis* e o *trans*, respectivamente) com propriedades físicas ou químicas diferentes. Por exemplo, no complexo quadrado plano $[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$, diamindicloroplatina(II) (Fig. 13.5), os ligantes Cl podem estar adjacentes ou opostos entre si. Os isómeros *cis*-$[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$ e *trans*-$[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$ apresentam solubilidades em água e reatividades diferentes.

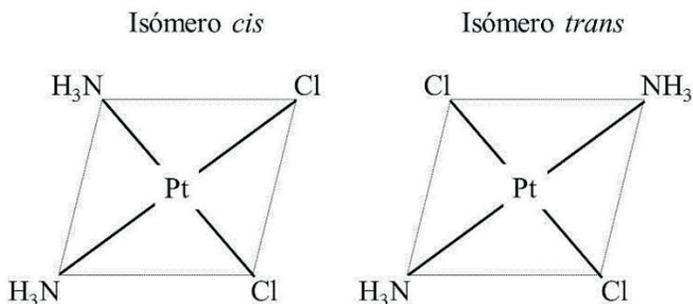



Figura 13.5 Dois isómeros geométricos: cis-$[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$ e trans-$[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$.

Como podemos explicar as ligações covalentes coordenadas usando orbitais atômicos?

A Teoria da Ligação de Valência (TLV) explica razoavelmente bem a existência das geometrias exibidas por vários complexos. A hibridização dos orbitais atômicos (n-1)d ns e np do íon central satisfaz a direcionalidade das ligações observadas nos íons complexos. Por exemplo, a hibridização de um orbital s com um p origina dois orbitais híbridos chamados sp, direcionados em sentidos opostos (Fig. 13.6).

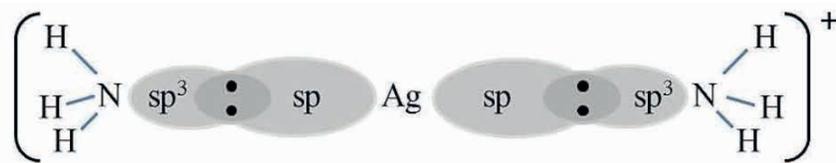



Figura 13.6 Orbitais híbridos no $[Ag(NH_3)_2]^+$ íon diaminprata(I).

A hibridização de um orbital d com um s e dois p origina quatro orbitais híbridos chamados dsp^2, direcionados para os vértices de um quadrado. Estes orbitais híbridos podem aceitar quatro pares de elétrons de quatro ligantes para formar um complexo quadrado plano. Por outro lado, a hibridização de dois orbitais d com um s e três p gera seis orbitais híbridos chamados d^2sp^3, apontados na direção aos vértices de um octaedro. Estes orbitais híbridos podem aceitar seis pares de elétrons de seis ligantes para formar um complexo octaédrico (Fig. 13.7). A Teoria da Ligação de Valência falha em explicar as propriedades magnéticas dos complexos.

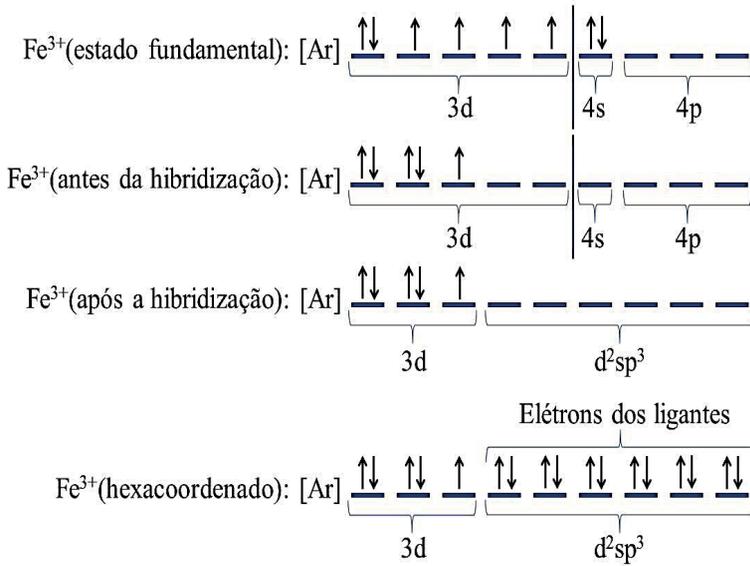



Figura 13.7 Diagrama de orbitais representando a hibridização d^2sp^3.

À vista disso, como explicar as propriedades magnéticas dos íons complexos?

Estas propriedades dependem da configuração eletrônica do íon central e da intensidade de interação dos ligantes com o íon central. Segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC), os ligantes são atraídos eletrostaticamente pelo íon central. Esta aproximação causa a repulsão entre os pares de elétrons não compartilhados dos ligantes e os elétrons dos orbitais d do íon central (Fig. 13.8). No caso de um complexo octaédrico há uma maior interação dos seis ligantes com os orbitais d_{x2-y2} e d_{z2} do íon central e, no caso de um complexo tetraédrico, a interação dos quatro ligantes é maior com os orbitais d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, que por simplicidade foram omitidos na figura.

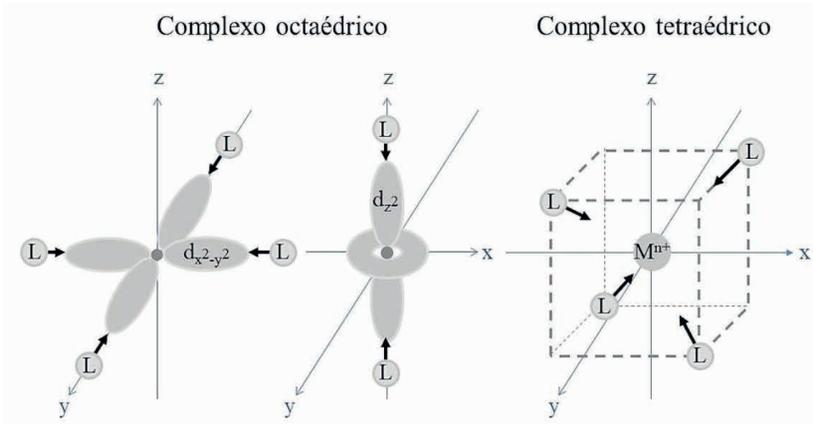



Figura 13.8 Interação dos ligantes (L) com o íon central.

Como resultado dessa interação, origina-se o desdobramento destes orbitais em dois conjuntos, um de três (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) chamado "t_{2g} ou t_2" e outro de dois (d_{x2-y2} e d_{z2}) chamado "e_g ou e", segundo o complexo seja octaédrico ou tetraédrico, respectivamente (Fig. 13.9). A diferença de energia entre esses dois conjuntos é conhecida como energia de desdobramento do campo cristalino (Δ), a qual é menor nos complexos tetraédricos, já que nestes há um menor número de ligantes e eles não interagem frontalmente com os orbitais d do íon central. O rearranjo dos elétrons nesses dois conjuntos de orbitais determinará se o complexo será paramagnético (com elétrons desemparelhados) ou diamagnético (com todos os elétrons emparelhados).

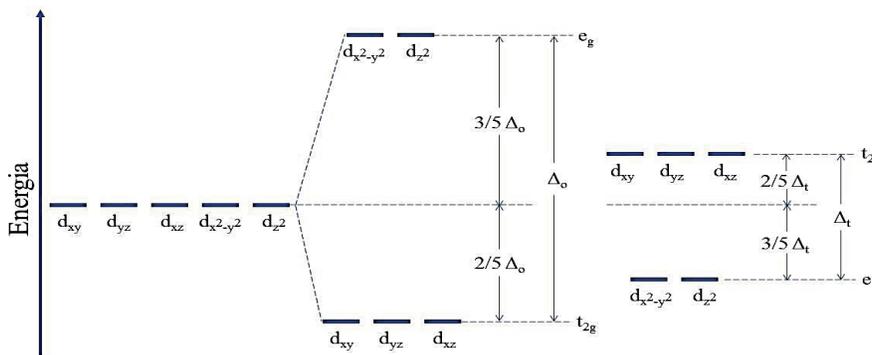



Figura 13.9 Diagramas de níveis de energia dos orbitais d num complexo octaédrico (o) e num tetraédrico (t)

Como se distribuem os elétrons num campo cristalino octaédrico?

A distribuição eletrônica de um complexo com um íon central d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 ou d^{10} não é afetada pela intensidade do campo cristalino e o preenchimento dos orbitais t_{2g} e e_g segue a Regra de Hund, começando com o subnível de menor energia. Por outro lado, a distribuição eletrônica quando o íon central tem uma configuração d^4, d^5, d^6 ou d^7 depende da energia de desdobramento do campo cristalino que, por sua vez, depende em certo grau da natureza dos ligantes. Assim temos os ligantes de campo forte que causam grandes Δ_o e geram complexos chamados de spin baixo e os ligantes de campo fraco que causam pequenos Δ_o e geram complexos chamados de spin alto que são fortemente paramagnéticos. Em virtude disso, medidas espectroscópicas de diferentes complexos (todos com o mesmo íon central, mas diferentes ligantes) permitiram calcular os seus Δ_o e montar uma série espectroquímica (Fig. 13.10).

Ligantes de campo fraco ⟶ Ligantes de campo forte

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < py < NH_3 < en < PPh_3 < CN^- < CO$

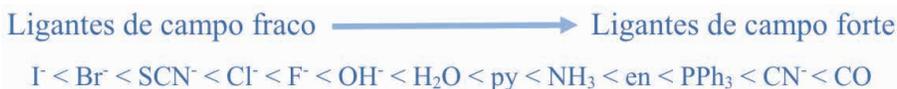



Figura 13.10 Série espectroquímica

Um exemplo bem ilustrativo são os complexos de cobalto(III). A configuração eletrônica do cobalto é Co(Z = 27): $[Ar]3d^7 4s^2$ e de seu íon cobalto(III) é Co^{3+}: $[Ar]3d^6$, portanto, os seus íons complexos são d^6. Complexos como $[Co(CN)_6]^{3-}$ e $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ são de spin baixo e diamagnéticos, enquanto que, $[CoF_6]^{3-}$ é de spin alto e paramagnético (Figura 13.11).

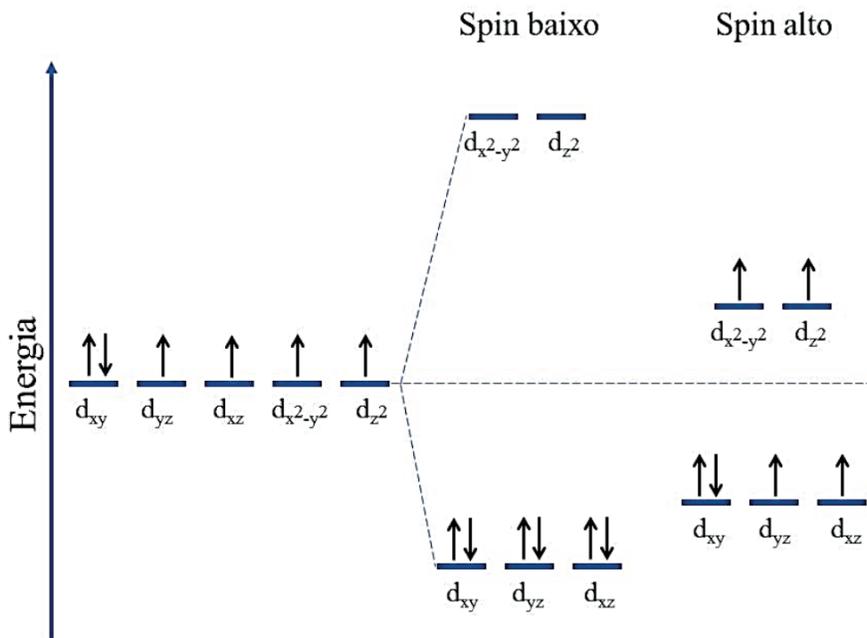



Figura 13.11 Diagramas de níveis de energia representando dois complexos octaédricos cuja configuração eletrônica do íon central é d^6.

Repare que existem duas maneiras possíveis de distribuir os seis elétrons nos orbitais t_{2g} e e_g, porém o arranjo eletrônico mais estável é o resultado de um balanço energético entre a energia de emparelhamento de spin e Δ_o. Se a energia necessária para emparelhar os elétrons for menor que do que a energia necessária para alcançar os orbitais e_g, os seis elétrons estarão emparelhados nos orbitais t_{2g}.

Como se distribuem os elétrons num campo cristalino tetraédrico?

Devido ao fato que Δ_t ser muito menor do que Δ_o, complexos tetraédricos são de spin-alto. Estes são formados geralmente (não exclusivamente) por íons centrais de configuração d^0, d^5, d^7 ou d^{10} (Ti^{4+}, Fe^{3+}, Co^{2+} ou Zn^{2+}) com ligantes de campo fraco (Cl^-, SCN^-, Br^- ou I^-) ou ligantes volumosos o suficiente (py ou PPh_3) para não permitir a sua coordenação em uma geometria octaédrica (impedimento estérico). Igual aos complexos octaédricos, os tetraédricos d^0 ou d^{10} são diamagnéticos e os d^5 ou d^7 são paramagnéticos (Fig. 13.12).

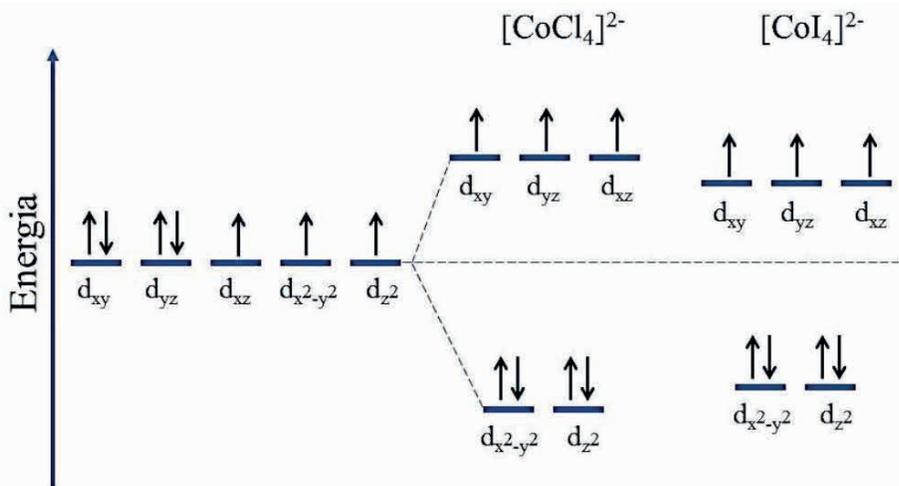



Figura 13.12 Diagramas de níveis de energia representando dois complexos tetraédricos cujas configurações eletrônicas dos íons centrais são d^7.

Como se distribuem os elétrons num campo cristalino quadrado plano?

Complexos com geometria quadrada plana são formados geralmente (não exclusivamente) por íons centrais de configuração d^8 (Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^+, Ir^+ ou Au^{3+}) com ligantes de campo forte (CN^- ou NH_3). Estes complexos são de spin baixo e diamagnéticos. Sua configuração pode ser melhor visualizada imaginando a remoção dos dois ligantes ao longo do eixo vertical z num complexo octaédrico (Fig. 13.13). Como resultado, a energia do orbital d_{z2} diminui tanto que a energia de emparelhamento se torna menor que a diferença de energia entre os orbitais d_{x2-y2} e d_{z2}, portanto, os dois elétrons nos orbitais e_g passam a ocupar o orbital de mais baixa energia d_{z2}. Uma vez que o orbital d_{x2-y2} fica vazio, os quatro ligantes restantes podem aproximar-se do íon central nas direções dos eixos x e y sem maior dificuldade.

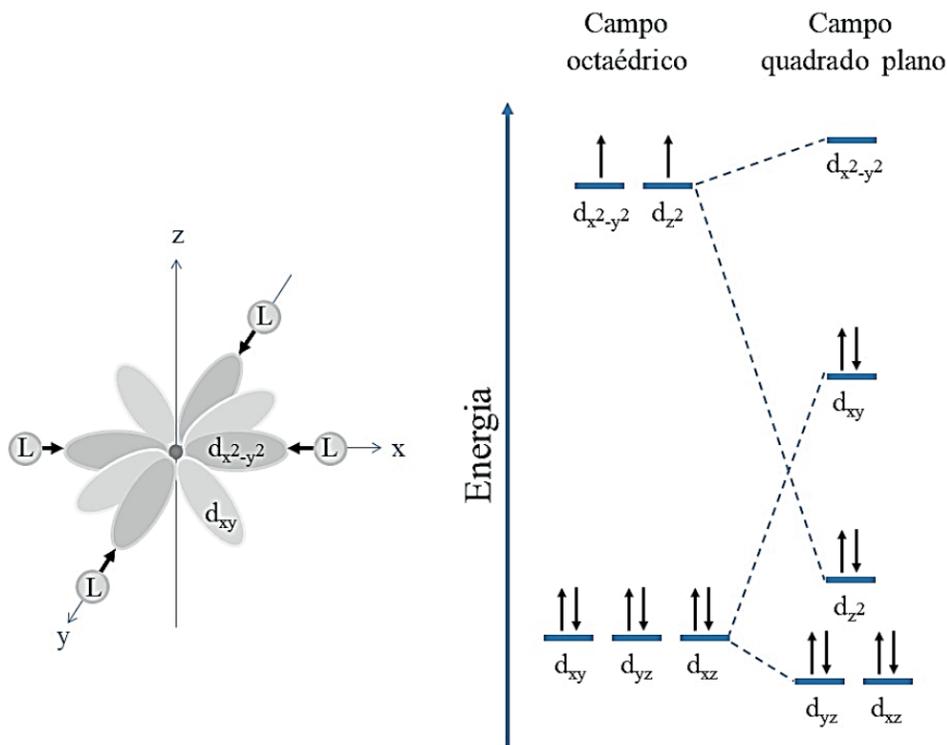



Figura 13.13 Interação dos ligantes (L) com um íon central d^8 e desdobramento do campo cristalino.

Por que as soluções dos complexos são geralmente coloridas?

Uma solução apresenta-se colorida quando o complexo absorve uma fração da luz do espectro visível e transmite o resto. Por exemplo, quando observamos uma solução com luz branca pode acontecer que o complexo absorva alguns comprimentos de onda da luz incidente e transmita o resto, portanto, ela apresenta-se colorida (Fig. 13.14). Deste modo, se um complexo absorve luz na região do vermelho do espectro, a solução nos parecerá verde (cor complementar do vermelho), se absorve luz na região do laranja, a solução nos parecerá azul (cor complementar do laranja) e se absorve na região do amarelo, a solução nos parecerá violeta (cor complementar do amarelo). Por outro lado, pode acontecer que o complexo não absorva a luz incidente e somente a transmita, portanto, ela mostra-se incolor.

Figura 13.14 Interação da luz com uma solução que contém um íon complexo colorido.

Como a TCC explica este fenômeno?

A TCC atribui esse fenômeno às transições eletrônicas entre os conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g ou e e t_2, conhecidas como transições d-d. Como já sabemos, quando um elétron absorve uma determinada quantidade de energia ele é promovido de seu estado fundamental a um estado excitado. Neste caso, a transição de t_{2g} para e_g ou de e para t_2 acontece naturalmente porque a energia de desdobramento do campo cristalino (Δ) é da mesma ordem de grandeza da energia de um fóton ($h\nu$) de luz visível (ν entre $4{,}05 \times 10^{14}$ Hz e $7{,}89 \times 10^{14}$ Hz). Quanto maior for Δ, maior será a energia necessária para a transição eletrônica, isto significa que quanto mais forte for o campo cristalino, o complexo absorverá energia radiante mais próxima do limite com o ultravioleta (UV). Por outro lado, as soluções de complexos d^0, como $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ e $[TiF_6]^{2-}$, e as soluções de complexos d^{10}, como $[CdCl_4]^{2-}$ e $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, que não experimentam transições d-d, são todas incolores.

14. A TERMODINÂMICA

Em que se fundamenta a termodinâmica?

No estudo da energia e suas transformações.

Qual a diferença entre temperatura e calor?

A temperatura (T) é uma medida da agitação térmica, especificamente, da energia cinética média (translacional, vibracional e rotacional) das partículas (átomos, moléculas ou íons) que compõem um sistema (substância pura ou mistura, duas ou mais fases, corpo ou objeto de algum material, etc.). O calor (q) é uma forma de energia em trânsito, que surge de uma diferença de temperatura entre um sistema e sua vizinhança (recipiente de reação, banho-maria, ar no recinto, ambiente do laboratório ou qualquer outra coisa que possa trocar energia com o sistema).

Qual é o aumento de temperatura causado num material pelo fornecimento de uma determinada quantidade de calor?

Depende da capacidade térmica (C) do material, isto é, da quantidade de calor necessária para elevar sua temperatura em 1 K (ou ºC). Por exemplo, se uma mesma quantidade de calor for fornecida para dois materiais de massas iguais, o material que tiver maior C terá um menor aumento de temperatura. Por este motivo, a capacidade térmica torna-se um critério de seleção de materiais para isolamento térmico.

Qual relação existe entre calor específico (C_e) e caloria?

O primeiro refere-se ao calor necessário para elevar a temperatura de 1 g de uma substância ou mistura em 1 ºC. A caloria (cal) é uma unidade de energia que é definida como a quantidade de calor necessária para elevar em 1 ºC a temperatura de 1 g de água. Como C_e varia um pouco com a temperatura, o intervalo escolhido foi de 14,5 °C para 15,5 °C. Deste modo, para a água líquida $C_e = 1$ cal g^{-1} ºC^{-1}.

Qual é a diferença entre C_e e capacidade calorífica molar (C_p)?

Trata-se de duas propriedades intensivas que dependem principalmente da natureza e do estado de agregação da substância. No entanto, C_p refere-se ao calor necessário para elevar a temperatura de 1 mol de uma substância pura em 1 K. Quanto maior for C_e ou C_p, maior será o calor necessário para produzir um aumento de temperatura na substância.

Qual é o significado físico da C_p?

Nos sólidos, os átomos absorvem determinadas quantidades de energia (natureza quântica da matéria) e vibram nas três dimensões com maior ou menor dificuldade, não contribuindo para o aumento da temperatura, mas sim para C_p de cada substância. Dulong

e Petit demonstraram que em temperaturas relativamente elevadas a maioria dos elementos sólidos tende a se comportar termicamente da mesma forma, apresentando C_p próximas de 24,9 J K^{-1} mol^{-1} (Fig. 14.1).

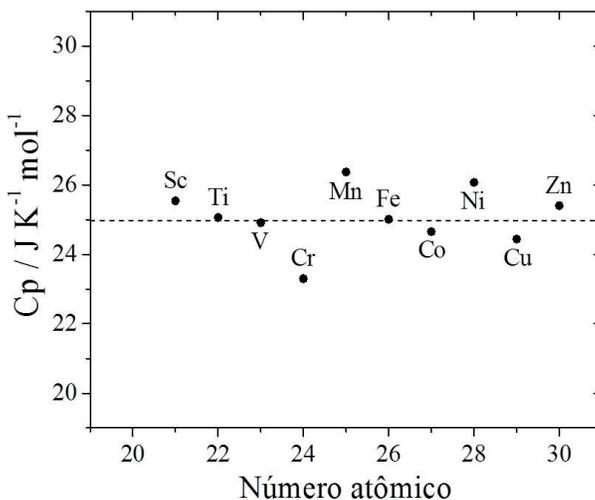



Figura 14.1 Capacidade calorífica dos metais de transição do quarto período da Tabela.

Qual a origem da primeira lei da termodinâmica?

Esta baseia-se no princípio da conservação de energia: a energia não pode ser criada nem destruída, apenas transformada de uma forma em outra. Calor e trabalho são formas de transferir energia.

Como pode ser entendida para nossos fins?

Quando um sistema sofre qualquer mudança física ou química, a variação de sua energia interna (ΔU) é dada pelo calor absorvido ou liberado pelo sistema (q) mais o trabalho realizado pelo ou no sistema (w) (Eq. 14.1). Se o calor é transferido para o sistema, então q é um número positivo, caso contrário, q é negativo. Se o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança, então w é um número negativo, caso contrário, w é positivo.

$$\Delta U = q + w \tag{14.1}$$

O que é a energia interna de um sistema?

A energia interna é uma propriedade extensiva e é definida como a soma da energia cinética e energia potencial (elétrica, eletrostática, etc.) das partículas que compõem um sistema. Assim, entre dois sistemas iguais à mesma temperatura, tem mais energia interna o sistema que tiver maior número de partículas.

Qual é a diferença entre energia térmica e energia interna?

A energia térmica é uma parte da energia interna, definida como a soma das energias cinéticas das partículas constituintes do sistema (energia cinética total) e, portanto, depende diretamente do número de partículas e da temperatura. Assim, um gás tem maior energia térmica quanto maior for o número de suas partículas e sua temperatura.

O que acontece quando um sistema absorve calor?

Primeiramente, isso significa que a vizinhança está a uma temperatura maior que a do sistema. O calor transferido para o sistema aumenta sua energia interna e pode ser utilizado para realizar algum trabalho. Quanto maior for a energia interna do sistema, maior será a sua capacidade de realizar trabalho sobre a vizinhança e, conforme o sistema executa trabalho, sua energia interna diminui.

Como podemos exemplificar a variação de energia quando um sistema absorve calor?

Imaginemos um gás (o sistema) confinado num cilindro com um êmbolo fixo. Se o gás for aquecido sob condição de volume constante, todo o calor absorvido contribuirá para o aumento da temperatura, portanto, $w = 0$ e $q = \Delta U$. Agora suponha que o gás confinado no cilindro tenha um êmbolo móvel à pressão atmosférica (P_{atm}) (Fig. 14.2). Quando o gás for aquecido, ele aumentará sua temperatura e empurrará o êmbolo para aumentar o volume do cilindro (ΔV) e igualar a pressão interna à pressão atmosférica. À medida que o gás se expande vai transferindo parte de sua energia interna na forma de trabalho para a vizinhança. Portanto, como resultado do aquecimento, também se espera um aumento maior de temperatura em volume constante do que em pressão constante.

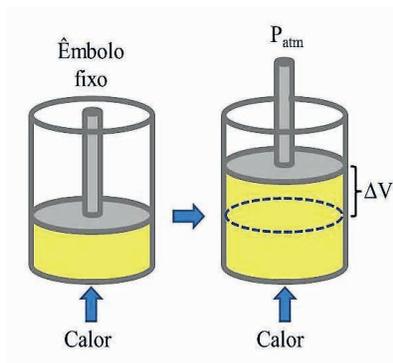



Figura 14.2 Trabalho realizado pela expansão do gás ($-P_{atm}\Delta V$).

Sempre que um sistema absorve calor sua temperatura aumenta?

Não durante as mudanças de estado. Por exemplo, quando o calor é transferido para um líquido, a energia cinética média de suas moléculas aumenta e, deste modo, a

temperatura aumenta. Quando o líquido inicia sua ebulição, a energia cinética média e a temperatura permanecem constantes. O calor adicional (calor de vaporização) é utilizado para vencer as forças intermoleculares e distanciar as moléculas, conduzindo assim, ao aumento da energia potencial média das moléculas.

Por que as micro-ondas aumentam a temperatura dos líquidos sem transferência de calor?

As micro-ondas transferem uma determinada quantidade de energia eletromagnética para as moléculas polares do líquido forçando-as a rodar mais rapidamente, aumentando sua movimentação e, consequentemente, sua energia cinética (Fig. 14.3). Neste sentido, também é possível aumentar a temperatura de um líquido agitando-o vigorosamente, mas agora cabe a pergunta: por que agitamos um líquido quente quando queremos esfriá-lo? A resposta é simples, estamos ajudando a dissipar o calor para a vizinhança.

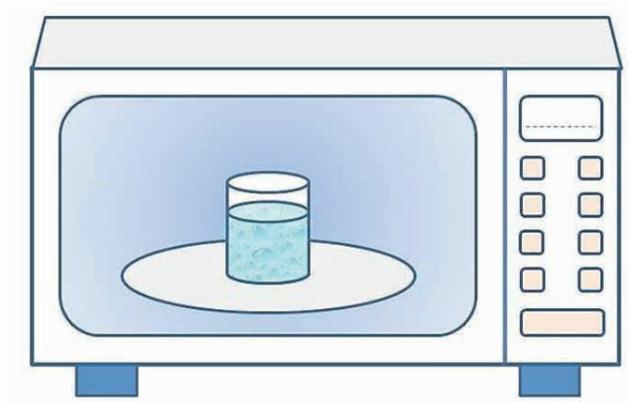



Figura 14.3 Ilustração de um forno de micro-ondas aquecendo água.

Qual é o trabalho realizado sobre, ou pelo sistema, durante uma mudança de estado?

Trata-se do trabalho devido à diferença de volume entre as duas fases envolvidas ($P\Delta V$), o qual é pequeno comparado ao calor absorvido ou liberado durante a transformação de uma fase em outra. Por exemplo, o calor de vaporização molar da água é +40,7 kJ mol^{-1}, +37,6 kJ mol^{-1} são utilizados para converter o líquido em vapor e -3,1 kJ mol^{-1} são gastos para realizar trabalho de expansão empurrando a atmosfera.

Por que os calores de vaporização são maiores do que os de fusão?

Porque para a vaporização é necessário vencer as forças intermoleculares e separar completamente as moléculas, enquanto que na fusão, as moléculas no líquido continuam relativamente próximas e interagindo umas com as outras.

Por que o calor absorvido ou liberado por um sistema é frequentemente chamado de entalpia (H)?

A entalpia de um sistema é igual à soma de sua energia interna e o produto de sua pressão pelo seu volume (Eq. 14.2). A partir da primeira lei da termodinâmica pode-se deduzir que a variação de entalpia (ΔH) de um sistema é igual ao calor absorvido ou liberado à pressão constante (Eq. 14.3). Como as mudanças de estado e a maioria das reações químicas são realizadas em recipientes abertos à pressão constante (pressão atmosférica), os calores envolvidos nesses sistemas são chamados de entalpias.

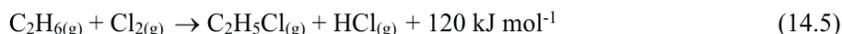
$$H = U + PV \quad (14.2)$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (14.3)$$

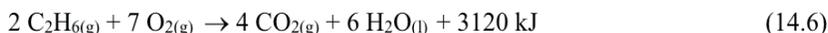
Em que casos ΔH ≊ ΔU?

Nas mudanças de estado envolvendo principalmente sólidos e líquidos, o trabalho realizado sobre ou pelo sistema devido à variação de volume é pequeno e, portanto, ΔH ≊ ΔU. Nas reações químicas que não envolvem gases (ΔV ≊ 0) e naquelas que envolvem gases (Eq. 14.4), mas não há variação do número de mols ($n_{produtos\ gasosos} - n_{reagentes\ gasosos} = 0$), por exemplo, na reação de obtenção do cloreto de etila, um produto muito importante na síntese orgânica (Eq. 14.5).

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gás}RT \quad (14.4)$$

$$C_2H_{6(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow C_2H_5Cl_{(g)} + HCl_{(g)} + 120\ kJ\ mol^{-1} \quad (14.5)$$

As reações químicas sempre estão acompanhadas de uma absorção ou liberação de calor?

Sim, as reações ou são endotérmicas (ΔH > 0) ou são exotérmicas (ΔH < 0) e, por ser ΔH uma propriedade extensiva, esta é diretamente proporcional à quantidade de reagente consumido na reação. Por exemplo, a combustão de 2 mols de etano (C_2H_6) libera 3120 kJ de calor (Eq. 14.6) e a combustão de 4 mols libera duas vezes mais calor (6240 kJ).

$$2\ C_2H_{6(g)} + 7\ O_{2(g)} \rightarrow 4\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(l)} + 3120\ kJ \quad (14.6)$$

Qual a origem do calor de uma reação?

A energia absorvida ou liberada por uma reação (ΔH) surge das rupturas e das formações das ligações entre átomos ou íons, fato que acontece quando os reagentes são convertidos em produtos. Por causa disso, o calor de reação é a variação de energia entre "o que se rompe e o que se forma" (Eq. 14.7). Enquanto a energia reticular é o calor

necessário para quebrar as ligações de 1 mol de um sólido iônico em fase gasosa (Eq. 5.1), a energia de ligação é o calor necessário para quebrar um tipo específico de ligação em 1 mol de moléculas no estado gasoso sob pressão constante (uma medida da estabilidade molecular). Por exemplo, usando as entalpias de ligação (ΔH_l) tabeladas do H-H (436 kJ mol^{-1}) no $H_{2(g)}$, F-F (158 kJ mol^{-1}) no $F_{2(g)}$ e H-F (568 kJ mol^{-1}) no $HF_{(g)}$, podemos calcular a entalpia de reação de formação do HF(g) (Eq. 14.8) por meio da Equação 14.9.

$$\Delta H = \sum \Delta H_l \text{ (ligações rompidas)} - \sum \Delta H_l \text{ (ligações formadas)} \quad (14.7)$$

$$\tfrac{1}{2} H_{2(g)} + \tfrac{1}{2} F_{2(g)} \rightarrow HF_{(g)} \quad (14.8)$$

$$\Delta H = \tfrac{1}{2} (436 \text{ kJ mol}^{-1} + 158 \text{ kJ mol}^{-1}) - (568 \text{ kJ mol}^{-1}) = -271 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (14.9)$$

Como pode ser medido o calor absorvido ou liberado por uma reação?

O calorímetro é o equipamento mais utilizado num laboratório. Para facilitar a explicação, desenhamos um calorímetro formado por dois recipientes de altura similar, um dentro do outro (Fig. 14.4). O menor é metálico e contém os reagentes e o maior é de um material isolante, tem um termômetro, um agitador e está cheio de água. Ambos os recipientes são fechados com uma tampa também isolante.

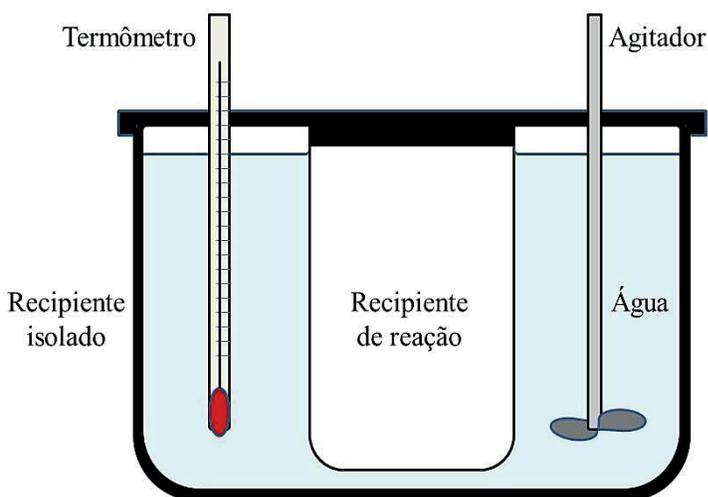



Figura 14.4 Representação esquemática de um calorímetro.

Como nosso sistema não troca calor com a vizinhança, a soma de calores (liberado + absorvido) dentro do calorímetro deve ser igual a zero. Conhecendo a capacidade térmica (C) do calorímetro (equipamento + água), o calor de reação (ΔH) pode ser calculado

por meio da variação de temperatura (ΔT) registrada no termômetro imerso na água do calorímetro (Eq. 14.10).

$$\Delta H = -C\,\Delta T \qquad (14.10)$$

ΔH de qualquer reação pode ser medida num calorímetro?

Calores de reação não podem ser medidos num calorímetro quando as reações se processam muito lentamente, ocorrem reações paralelas ou os produtos não são estáveis. Por exemplo, por calorimetria não é possível determinar o calor de reação da oxidação de carbono para formar monóxido de carbono, uma vez que grande parte do monóxido será oxidada a dióxido de carbono (Eq. 14.11).

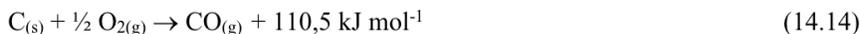
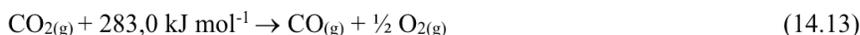
$$C_{(s)} + \frac{3}{4}\ O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}\ CO_{(g)} + \frac{1}{2}\ CO_{2(g)} \qquad (14.11)$$

Caso não se possa usar ou não se disponha de um calorímetro, é possível calcular ΔH?

H é uma função de estado, uma propriedade extensiva do sistema que depende da natureza do estado inicial dos reagentes e do estado final dos produtos. Em virtude disso, a Lei de Hess afirma que se uma reação for realizada em uma série de etapas (reações), o ΔH da reação será a soma das variações de entalpia das etapas individuais. Deste modo, para o cálculo podem ser usadas as variações de entalpia de reações já estudadas (reações de combustão, formação, decomposição, síntese, hidrogenação, etc.) que somadas conduzem à reação de interesse. Para exemplificar, podemos usar as variações de entalpia padrão nas reações das Equações 14.12 (ΔH^o = 393,5 kJ mol^{-1}) e 14.13 (ΔH^o = -283,0 kJ mol^{-1}) para calcular a variação de entalpia padrão na combustão de C para CO (Eq. 14.14) (ΔH^o = -110,5 kJ mol^{-1}).

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}\ + 393{,}5\ kJ\ mol^{-1} \qquad (14.12)$$

$$CO_{2(g)} + 283{,}0\ kJ\ mol^{-1} \rightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2}\ O_{2(g)} \qquad (14.13)$$

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 110{,}5\ kJ\ mol^{-1} \qquad (14.14)$$

O que é e para que serve a entalpia padrão de formação (ΔH^o_f)?

Define-se entalpia padrão de formação como o calor absorvido ou liberado quando 1 mol de um composto é formado a partir de seus elementos (nas formas mais estáveis que existem na natureza a 298,15 K) a 1,0 atm. Repare que o termo "padrão" se refere a um conjunto específico de condições. Valores de ΔH^o_f são comumente determinados a partir de calores de combustão de medidas calorimétricas. A partir dos valores tabelados de reagentes e produtos pode-se calcular a entalpia padrão de uma reação (ΔH^o) (Eq. 14.15).

$$\Delta H^o = \sum \Delta H^o_{f(produtos)} - \sum \Delta H^o_{f(reagentes)} \quad (14.15)$$

Se a reação de interesse ocorresse a uma temperatura maior, como poderíamos calcular a entalpia padrão de reação?

Lembre-se de que para converter uma mudança de temperatura em calor, precisamos conhecer a capacidade calorífica, neste caso, as capacidades caloríficas molares dos reagentes e produtos à pressão constante. Segundo a Lei de Kirchhoff, a variação de entalpia de uma reação com a temperatura pode ser calculada de acordo com a Equação 14.16. Como ΔHº(T) depende da diferença das C_p dos reagentes e produtos (Eq. 14.17) e esta é geralmente pequena, ΔHº(T) é próxima de ΔHº(298,15K).

$$\Delta H^o(T) = \Delta H^o(298{,}15\ K) + \Delta C_p(T - 298{,}15\ K) \quad (14.16)$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p(produtos)} - \sum C_{p(reagentes)} \quad (14.17)$$

Qual é a origem da segunda lei da termodinâmica?

Esta se baseia na tendência natural dos sistemas em se tornarem desordenados ou, especificamente, em aumentar suas entropias. Assim conclui-se que em um processo espontâneo a entropia do universo (ou total) aumenta (Eq. 14.18).

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{vizinhança} \quad (14.18)$$

Qual é a interpretação da entropia no nível molecular?

A entropia é uma medida do grau de liberdade molecular de um sistema, o qual está associado com os modos que as moléculas podem dispersar energia por meio de seus movimentos translacionais, vibracionais e rotacionais. Assim, os sólidos têm menores entropias que os líquidos e estes por sua vez menores que os gases. Se calor é transferido para o sistema, a agitação térmica aumenta e a entropia também.

Qual é a variação de entropia numa mudança de estado?

Para quantificar a variação de entropia é necessário relacioná-la com a transferência de calor e a temperatura. Se a transferência é realizada à pressão e temperatura constantes, a variação de entropia pode ser calculada com a Equação 14.19. Por exemplo: i) na fusão de 1 mol de gelo no ponto de fusão (Eq. 14.20), a variação de entalpia molar de fusão é +6,01 kJ mol^{-1} e o ponto de fusão normal é 273,15 K, portanto, a variação de entropia de fusão será +22,0 J K^{-1} mol^{-1}; ii) na vaporização de 1 mol de água no ponto de ebulição (Eq. 14.21), a variação de entalpia molar de vaporização é +40,7 kJ mol^{-1} e o ponto de ebulição

normal é 373,15 K, portanto, a variação de entropia de vaporização será +109,1 J K^{-1} mol^{-1}. Em ambos os casos, o resultado positivo indica o aumento da entropia do sistema e, como esperado, este aumento é muito menor na passagem do estado sólido para o estado líquido do que na passagem do estado líquido para o estado gasoso.

$$\Delta S_{sistema} = \frac{\Delta H_{sistema}}{T} \quad (14.19)$$

$$H_2O_{(s)} + 6{,}01 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad (14.20)$$

$$H_2O_{(l)} + 40{,}7 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad (14.21)$$

Se as reações tendem a evoluir para um estado de menor energia (menor entalpia), por que algumas reações endotérmicas ocorrem?

Porque existe a tendência natural das reações evoluírem para um estado mais desordenado (maior entropia), neste caso os produtos. Assim, reações de dissolução, dissociação e formação de gases ou de mais gases ($n_{produtos\ gasosos} - n_{reagentes\ gasosos} > 0$), que conduzem naturalmente a um aumento de entropia ($\Delta S_{sistema} > 0$) podem ser favorecidas.

Como podemos calcular a variação de entropia de uma reação?

Uma vez que a entropia é uma função de estado, a partir dos valores tabelados das entropias padrão absolutas (S°) dos reagentes e dos produtos pode-se calcular a entropia padrão da reação (ΔS°) (Eq. 14.22).

$$\Delta S^o = \sum S^o_{(produtos)} - \sum S^o_{(reagentes)} \quad (14.22)$$

As entropias absolutas surgem da terceira lei da termodinâmica a qual estabelece que a entropia de uma substância cristalina perfeita é igual a zero no zero absoluto (0 K). Assim sendo, à entropia de 1 mol de uma substância calculada à temperatura de 298,15 K e 1 atm denomina-se entropia padrão absoluta. A Figura 14.5 exemplifica como são calculadas as entropias padrão absolutas de muitos metais, no presente caso, a área sob a curva é S° do cobre. Repare que em temperaturas relativamente elevadas C_p/T varia muito pouco com a temperatura em concordância com as observações de Dulong e Petit (Fig. 14.1).

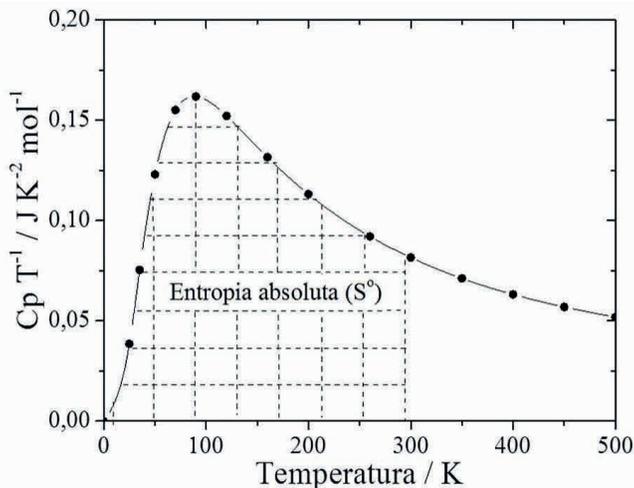



Figura 14.5 Variação do quociente C_p/T com a temperatura do cobre.

Qual é a variação de entropia que causa uma reação em sua vizinhança?

Quando uma reação ocorre à temperatura e pressão constantes (ou quase constantes como na maioria dos casos), a variação de entropia da vizinhança pode ser calculada pela Equação 14.23. Como o calor absorvido ou liberado pela reação (ΔHº) é o mesmo que o liberado ou absorvido pela vizinhança, uma reação exotérmica conduzirá a $\Delta S^o_{vizinhança} > 0$ e uma endotérmica conduzirá a $\Delta S^o_{vizinhança} < 0$.

$$\Delta S^o_{vizinhança} = \frac{-\Delta H^o}{T} \qquad (14.23)$$

Para que calcular a variação de entropia do universo ($\Delta S^o_{universo}$)?

Para prever se a reação vai ou não ocorrer. Uma vez conhecida ΔS^o e $\Delta S^o_{vizinhança}$, podemos calcular a variação de entropia do universo (Eq. 14.24). Se $\Delta S^o_{universo}$ é um número positivo, a segunda lei da termodinâmica prediz que a reação vai ocorrer espontaneamente sob condições padrão. Cabe mencionar que o fato de uma reação ser espontânea não significa que ela acontecerá a uma velocidade observável, isto é, os reagentes podem converter-se em produtos tão lentamente que a reação parece não acontecer. Por exemplo, na síntese de amônia (Eq. 11.13) a 298,15 K, ΔS^o = -198,3 J K^{-1} (Eq. 14.22), $\Delta S^o_{vizinhança}$ = 309,8 J K^{-1} (Eq. 14.23) e $\Delta S^o_{universo}$ = 111,5 J K^{-1}.

$$\Delta S^o_{universo} = \Delta S^o + \Delta S^o_{vizinhança} \qquad (14.24)$$

Como podemos prever a espontaneidade focando unicamente no sistema?

Para tal fim precisamos definir outra função de estado, a energia livre de Gibbs (G) (Eq. 14.25), cuja variação está relacionada com a variação de entropia do universo pela Equação 14.26. Repare que quando um sistema evolui espontaneamente $\Delta S_{universo} > 0$ e $\Delta G_{sistema} < 0$ e quando alcança o equilíbrio $\Delta S_{universo} = 0$ e $\Delta G_{sistema} = 0$ (não há espontaneidade numa situação de equilíbrio). Pode-se demonstrar que para qualquer transformação à temperatura e pressão constantes obtém-se a Equação 14.27.

$$G = H - TS \quad (14.25)$$

$$\Delta G_{sistema} = -T\Delta S_{universo} \quad (14.26)$$

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema} \quad (14.27)$$

O sinal de ΔG revela o resultado de duas tendências independentes de um sistema, evoluir para um estado de menor energia e de maior desordem. Quando essas tendências são contrárias ($\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$ ou $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$), a temperatura torna-se o fator determinante da espontaneidade do sistema, ou seja, para qual temperatura ΔG muda o seu sinal. Por outro lado, a ordem de grandeza de ΔG nos diz sobre o trabalho máximo teórico (w_{max}), excluindo o trabalho de expansão, que pode ser realizado pelo sistema sobre a vizinhança à temperatura e pressão constantes (Eq. 14.28). Por exemplo, conhecendo o ΔG da reação redox de uma pilha ou de uma bateria podemos prever o w_{max} elétrico que ela pode realizar com o objetivo de movimentar um motor elétrico.

$$\Delta G_{sistema} = w_{max} \quad (14.28)$$

Uma transformação que conduz a uma diminuição de entropia pode ser espontânea?

Somente se for exotérmica ($\Delta H < 0$), mas a transformação deve ser realizada a uma temperatura suficientemente baixa que conduza a uma diminuição da energia livre ($\Delta G < 0$). Por exemplo, o congelamento de 1 mol de água a 1 atm (Eq. 14.29) somente será espontâneo em temperaturas que satisfaçam a Equação 14.30, uma vez que $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fusão} = -6{,}01$ kJ mol^{-1} e $\Delta S_{cong} = -\Delta S_{fusão} = -22{,}0$ J K^{-1} mol^{-1} a temperatura deverá ser menor que 273,15 K.

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)} + 6{,}01 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (14.29)$$

$$0 > \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema} \quad (14.30)$$

Qual é a diferença entre ΔG e a variação de energia livre padrão (ΔGº) de uma mesma reação?

A maioria das reações ocorre fora das condições padrão, ou seja, nem todos os reagentes ou produtos estão em concentrações de 1,0 mol L^{-1} ou pressões parciais de 1,0 atm. Mesmo se inicialmente eles estivessem nas condições padrão, a variação de energia livre (ΔG) muda à medida que a reação progride e se torna igual a zero no equilíbrio. Diferente disso, a variação de energia livre sob condições padrão (ΔGº) é uma constante calculada a uma determinada temperatura, comumente tabelada a 298,15 K. Para qualquer reação à temperatura e pressão constantes, ΔG e ΔGº estão relacionadas pela Equação 14.31, onde Q é o quociente de reação (Eq. 11.5 ou 11.6). O sinal de ΔG permite prever o sentido da reação, enquanto que, o sinal de ΔGº indica se a formação de reagentes ou de produtos será ou não favorecida quando a reação atingir o equilíbrio, onde ΔG = 0 e Q = K (Eq. 14.32). Assim, independentemente do sinal de ΔG, um valor negativo de ΔGº indica que a reação favorece a formação de produtos, isto é, K > 1 na temperatura T.

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln Q \quad (14.31)$$

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K \quad (14.32)$$

Como podemos calcular ΔGº?

ΔGº pode ser obtida a partir do cálculo de ΔHº e ΔSº da reação por meio da Equação 14.33. Cabe mencionar que qualquer temperatura diferente de 298,15 K fornecerá um valor aproximado de ΔGº, uma vez que ΔHº e ΔSº dependem da temperatura. Também podemos calcular ΔGº usando as variações das energias livres padrão de formação (ΔG^{o}_{f}) dos reagentes e dos produtos, tabeladas a 298,15 K (Eq. 14.34).

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o} \quad (14.33)$$

$$\Delta G^{o} = \sum \Delta G^{o}_{f_{(produtos)}} - \sum \Delta G^{o}_{f_{(reagentes)}} \quad (14.34)$$

Que outros motivos fazem de ΔGº um dado termodinâmico importante?

Além de poder calcular variações de energia livre sob condições não padrão (Eq. 14.31), ΔGº permite estimar a temperatura na qual uma reação espontânea torna-se não espontânea ou vice-versa, por exemplo, a reação de oxidação da prata para obter óxido de prata (Ag_2O). Trata-se de uma reação exotérmica (ΔHº = -622000 J) com uma diminuição de entropia (ΔSº = -132,5 J K^{-1}) que, de acordo com a Equação 14.33, conduz a uma diminuição de energia livre (ΔGº < 0) em temperaturas menores que 469,43 K (Fig. 14.6), o que favorece a formação do óxido de prata, isto significa K > 1 para temperaturas menores que 469,43 K.

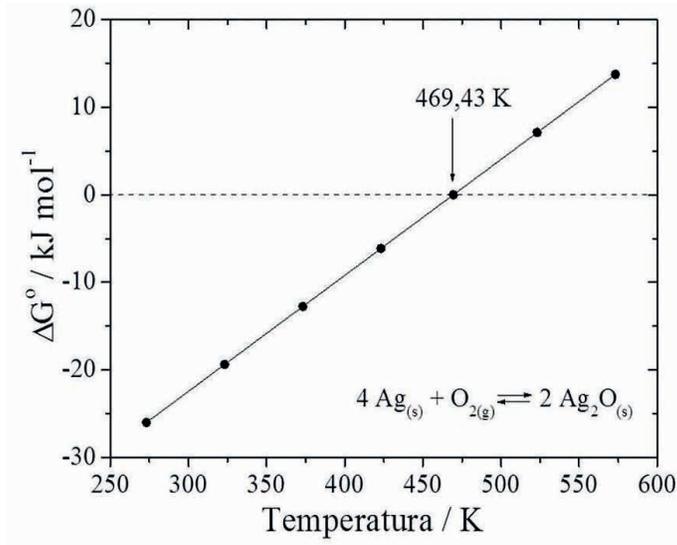



Figura 14.6 Variação da energia livre padrão com a temperatura.

Por outro lado, para reações com constante de equilíbrio muito grandes ou muito pequenas, nas quais é praticamente impossível determinar as concentrações de reagentes ou produtos, a relação de ΔGº com K (Eq. 14.32) permite calcular constantes de equilíbrio como K_p, K_c e K_{ps} (Eq. 14.35). Por exemplo, na síntese de amônia (Fig. 11.2) a 298,15 K, pela aplicação da Equação 14.33 ou 14.34 temos ΔGº= -33,2 kJ e a partir desse valor chegamos a $K_p = 6{,}5\times10^5$.

$$K = e^{-\Delta G^o/RT} \qquad (14.35)$$

15. A ELETROQUÍMICA

Em que se fundamenta a eletroquímica?

No estudo da interconversão entre energia química e energia elétrica.

O que é a energia química?

A energia química é uma parte da energia interna de um sistema. Sua variação está relacionada com a ruptura e formação de ligações entre átomos ou íons durante uma reação química. Quando se trata de reações redox, essa transformação vem acompanhada de uma mudança no número de oxidação dos reagentes (Eq. 8.5, 8.6, etc.).

O que é uma célula voltaica?

A célula voltaica, também chamada de célula galvânica, é um dispositivo que usa uma reação redox espontânea para produzir corrente elétrica, ou seja, transforma energia química em elétrica. Quando conectada a uma resistência elétrica, a energia é utilizada para gerar calor e, quando é conectada a um motor elétrico, a energia é utilizada para realizar trabalho. Exemplos destas células são as pilhas e as baterias (conjunto de pilhas ligadas em série ou em paralelo, dependendo da demanda por maior tensão ou corrente).

Qual a diferença entre tensão e voltagem?

A tensão elétrica é basicamente a "força que empurra a corrente elétrica ou que move os elétrons por um circuito" e é popularmente conhecida como voltagem (palavra derivada da unidade de medida Volt).

Em que consiste a importância de seu permanente estudo?

Estas células são fontes de energia portáteis, dando-nos autonomia para ir e vir ou levar energia em qualquer parte do planeta ou fora dele. Além disso, melhoram a qualidade de nossas vidas quando é necessário usar marca-passo, bomba de insulina, aparelho auditivo, etc. Neste cenário, as pesquisas estão cada vez mais focadas no desenvolvimento de células de menor tamanho, mais leves, maior voltagem e durabilidade.

Quem inventou a primeira pilha?

A primeira pilha, capaz de manter uma corrente elétrica constante por um período de tempo relativamente longo, foi construída por Daniell no século XIX e foi sucessivamente melhorada no decorrer da história. Uma versão simplificada dessa pilha consiste de um recipiente dividido em dois compartimentos por meio de uma placa porosa. Um deles contém uma chapa de Zn parcialmente imersa em uma solução de $ZnSO_4$ e o outro contém uma chapa de Cu parcialmente imersa em uma solução de $CuSO_4$. Seu funcionamento está baseado na reação redox representada pela Equação 15.1 (equação iônica completa da Equação 8.7).

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \quad (15.1)$$

Como estão formadas as pilhas?

Essencialmente, por dois eletrodos, o ânodo (polo negativo) e o cátodo (polo positivo), separados internamente por uma placa porosa ou por uma ponte salina (Fig. 15.1). Um eletrodo está composto por um condutor elétrico (ativo ou inerte) imerso numa solução condutora (solução que contém um eletrólito) que pode ou não conter os íons do condutor elétrico. Um eletrólito é qualquer substância que em solução produz íons e, consequentemente, conduz a corrente elétrica. Quando o eletrólito é fraco, grande parte da substância permanece na sua forma molecular e apenas uma pequena fração das moléculas se dissocia em íons, por exemplo, $HCH_3COO_{(aq)}$. Quando o eletrólito é forte, a substância se encontra completamente dissociada em íons, por exemplo, $HCl_{(aq)}$. A ponte salina é um condutor iônico, geralmente na forma de tubo em U, que contém uma solução de NH_4NO_3 ou KCl. Sua função é separar fisicamente os eletrodos evitando o curto-circuito, permitir a migração de ânions e cátions garantindo a eletroneutralidade nos eletrólitos dos eletrodos e prover a continuidade elétrica da pilha.

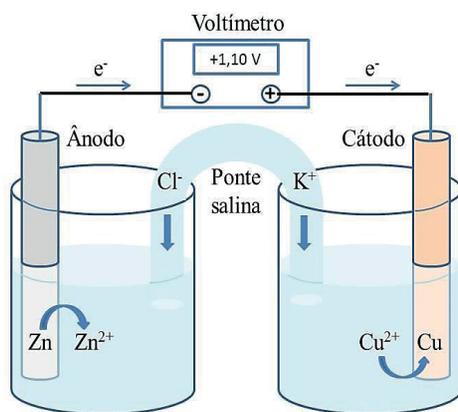



Figura 15.1 Pilha de Daniell, $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1{,}0$ mol L^{-1}.

Qual a diferença entre um eletrodo ativo e um inerte?

No eletrodo ativo o metal do condutor elétrico participa da semirreação e no outro não. Por exemplo, no primeiro, um eletrodo de zinco consiste de uma placa de Zn imersa numa solução aquosa que contém Zn^{2+} (ou a oxidação do Zn ou a redução do Zn^{2+} vai acontecer). No outro, um eletrodo de hidrogênio é formado por uma placa de Pt, imersa numa solução aquosa de H_2SO_4, na qual borbulha-se constantemente H_2 (ou a oxidação do H_2 ou a redução do H^+ vai acontecer). Por convenção, as notações abreviadas para esses eletrodos são $Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}_{(aq)}$ e $Pt_{(s)} \mid H_{2(g)} \mid H^+_{(aq)}$, respectivamente.

Como é a notação abreviada de uma pilha?

O ânodo sempre à esquerda começando a escrita, separando com uma linha vertical (|) o condutor elétrico do eletrólito, a seguir o símbolo da ponte salina (||) e depois do cátodo. Por exemplo, na pilha de Daniell: $Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)} \parallel Cu^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)} \mid Cu_{(s)}$.

Como funcionam?

Quando os eletrodos são conectados a um circuito externo, uma diferença de potencial se estabelece entre o ânodo e o cátodo em virtude da distribuição de cargas na interface de cada eletrodo (|). Logo, no ânodo ocorre a semirreação de oxidação e no cátodo a semirreação de redução. Um fluxo continuo de elétrons do ânodo para o cátodo através do circuito externo garante que essas semirreações aconteçam simultaneamente. Para evitar o excesso de cargas positivas no ânodo e de negativas no cátodo, cátions e ânions migram através da ponte salina em direções opostas.

Como podem ser associadas?

A associação de pilhas tem por objetivo fornecer a tensão ou a intensidade de corrente necessária para o funcionamento de um circuito externo (celular, calculadora, rádio, etc.). Existem duas formas básicas de associar pilhas, em serie e em paralelo. Na primeira, o polo positivo de uma pilha é conectado ao polo negativo da outra (Fig. 15.2). Esta associação é utilizada quando um circuito precisa de uma tensão maior que aquela obtida por uma pilha.

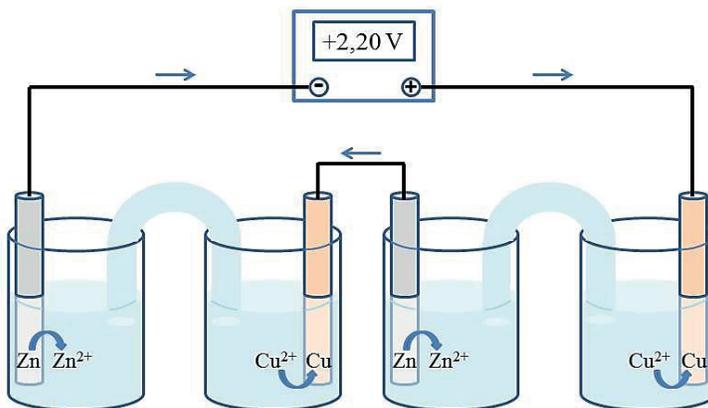



Figura 15.2 Associação em série de duas pilhas de Daniell

Na última, o polo positivo de uma pilha é conectado ao polo positivo da outra e o mesmo acontece com os polos negativos (Fig. 15.3). Esta associação se faz necessária quando o circuito precisa de um fornecimento de corrente maior que aquela possível por uma pilha.

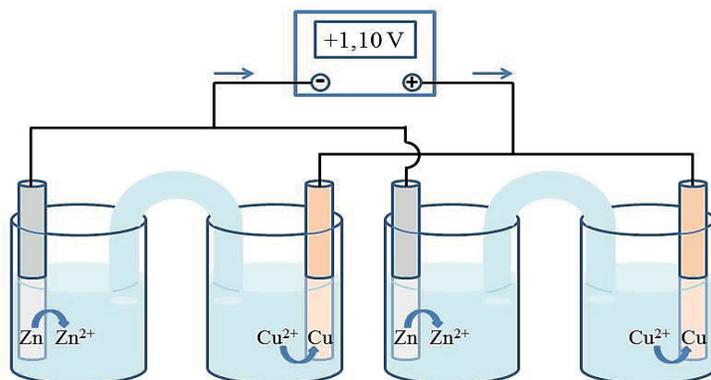



Figura 15.3 Associação em paralelo de duas pilhas de Daniell

O que é a força eletromotriz (fem)?

Na prática, a fem é a diferença de potencial elétrico (dpe) que marca um voltímetro quando conectado nos eletrodos de uma pilha. Esta nos dá uma ideia da força interna que provocará a movimentação dos elétrons pelo circuito externo. Para efeito de cálculo, a fem é representada pela letra E.

Fem é o mesmo que dpe?

Não é exatamente o mesmo. A dpe em uma pilha, quando há circulação de corrente, é igual à sua fem menos o produto da intensidade da corrente pela resistência interna da pilha, portanto, a fem é ligeiramente maior que a dpe lida no voltímetro.

De que depende a fem?

Depende da natureza dos eletrodos, da concentração de seus eletrólitos e da temperatura. Por esta ser uma propriedade intensiva, não depende do tamanho e forma dos eletrodos.

No caso de não se dispor de informação suficiente sobre uma pilha, como saber qual é o ânodo e qual é o cátodo?

Uma vez realizada a leitura da fem (um número positivo), o borne positivo do voltímetro está conectado ao cátodo e o negativo ao ânodo. Os elétrons fluem sempre do ânodo para o cátodo.

Quando a pilha para de funcionar?

O primeiro que vem em mente é "quando o metal do anodo é dissolvido completamente", mas as pilhas são projetadas para que isso não aconteça. A dpe de uma pilha é máxima no início de seu funcionamento e vai diminuindo na medida em que a

reação redox progride. A pilha deixa de funcionar quando a reação alcança o equilíbrio, a partir desse momento as concentrações dos eletrólitos no ânodo e no cátodo permanecem constantes e a dpe torna-se zero.

Como estão vinculados a ΔG da reação redox e a fem da pilha?

ΔG representa o trabalho máximo que pode ser obtido da reação redox à temperatura e pressão constantes (Eq. 14.28). Por outro lado, quando a energia elétrica é utilizada para realizar trabalho, o trabalho elétrico é igual à dpe vezes a carga elétrica que passa pelo dispositivo que realiza o trabalho, por exemplo, um motor elétrico. Como a fem é a dpe máxima que a pilha pode alcançar, o trabalho máximo (w_{max}) que pode ser realizado é dado pela carga total (nF) vezes a fem (E) (Eq. 15.2), onde n é o número de mols de elétrons transferidos e F é a constante de Faraday, ou seja, a carga de um mol de elétrons (96485 C mol^{-1}). Das Equações 14.28 e 15.2 chegamos à expressão de interesse (Eq. 15.3), a qual vincula a termodinâmica com a eletroquímica. Caso a reação redox ocorra nas condições padrão, a pilha funcionará nas condições padrão (Eq. 15.4). Observe que quanto “mais negativo” for ΔG ou ΔGº da reação redox, maior será a capacidade da pilha de realizar trabalho elétrico.

$$w_{max} = -nFE \quad (15.2)$$

$$\Delta G = -nFE \quad (15.3)$$

$$\Delta G^o = -nFE^o \quad (15.4)$$

Qual a necessidade de se criar um eletrodo de referência?

O eletrodo de referência é um tipo de eletrodo que tem ou mantem um potencial constante em relação ao qual o potencial de outro pode ser medido. Três motivos principais justificam sua existência: 1) o potencial absoluto de um eletrodo não pode ser medido diretamente; 2) é preciso ter um parâmetro de comparação para mensurar o potencial; 3) o conhecimento do potencial viabiliza o cálculo da fem de uma pilha. Neste contexto, ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), representado como $Pt_{(s)} \mid H_{2(g,\ 1,0\ atm)} \mid H^+_{(aq,\ 1,0\ M)}$, foi atribuído o potencial zero (0,00 V) em qualquer temperatura e, deste modo, o EPH é usado para determinar o potencial de qualquer eletrodo.

Existem outros eletrodos de referência?

Sim, num laboratório são frequentemente utilizados os eletrodos de calomelano $Hg_{(l)} \mid Hg_2Cl_{2(s)} \mid KCl_{(sat)}$ e de prata-cloreto de prata $Ag_{(s)} \mid AgCl_{(s)} \mid KCl_{(sat)}$ como referências (Fig. 15.4). O EPH é o menos utilizado atualmente devido à periculosidade em se trabalhar com hidrogênio.

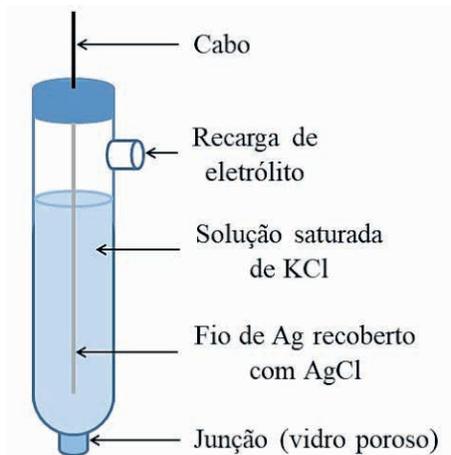



Figura 15.4 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

Se cada eletrodo de referência tem seu próprio potencial, como converter uma leitura de potencial em outra?

Por exemplo, o potencial do eletrodo $Hg_{(l)}$ | $Hg_2Cl_{2(s)}$ | $KCl_{(sat)}$ é +0,242 V *vs.* EPH e o potencial do eletrodo $Ag_{(s)}$ | $AgCl_{(s)}$ | $KCl_{(sat)}$ é +0,197 V *vs.* EPH a 298,15 K. Se a leitura da fem de uma pilha for +0,340 V *vs.* EPH, a fem será +0,098 V *vs.* calomelano e +0,143 V *vs.* prata-cloreto de prata.

O que é o potencial padrão de redução de um eletrodo?

O potencial padrão de redução (E^o_{red}) é uma medida da tendência de uma espécie química (íon ou molécula) em adquirir elétrons e ser reduzida, nas condições padrão (reagentes e produtos em concentrações de 1,0 mol L^{-1} ou pressões parciais de 1,0 atm). O valor de E^o_{red} de um eletrodo é a própria fem de uma pilha quando o outro eletrodo é o EPH. Por exemplo, o do eletrodo de cobre é a fem da pilha $Pt_{(s)}$ | $H_{2(g,\ 1,0\ atm)}$ | $H^+_{(aq,\ 1,0\ M)}$ || $Cu^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)}$ | Cu(s), cuja reação redox é dada pela Equação 15.5 e o valor medido da fem é +0,34 V a 298,15 K. Note que quanto maior for o valor de E^o_{red} de um eletrodo, mais facilmente a espécie será reduzida.

$$Cu^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} \rightarrow Cu_{(s)} + 2\ H^+_{(aq)} \quad (15.5)$$

Como foi construída a tabela de potenciais padrão de redução?

A partir das forças eletromotrizes produzidas por diferentes pilhas que têm o EPH em comum. Nesta tabela (Tab. 15.1), as semirreações de redução são listadas em ordem decrescente de seus E^o_{red}, mesmo que um eletrodo seja ânodo em relação ao EPH. Por exemplo, a fem da pilha $Zn_{(s)}$ | $Zn^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)}$ || $H^+_{(aq,\ 1,0\ M)}$ | $H_{2(g,\ 1,0\ atm)}$ | $Pt_{(s)}$ (Fig. 15.5) fornece o potencial padrão de oxidação do eletrodo de zinco, cujo valor é +0,76 V, mas na tabela é listada a semirreação de redução com E^o_{red} = -0,76 V a 298,15 K.

Semirreação de redução	E^o_{red} / V
$O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O_{(l)}$	+1,23
$Br_{2(l)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-_{(aq)}$	+1,06
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,78
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$I_{2(s)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-_{(aq)}$	+0,54
$O_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-_{(aq)}$	+0,40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,00
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25
$Co^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Co_{(s)}$	-0,28
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)}$	-0,83

Tabela 15.1 Extrato da tabela de potenciais padrão de redução a 298,15 K.

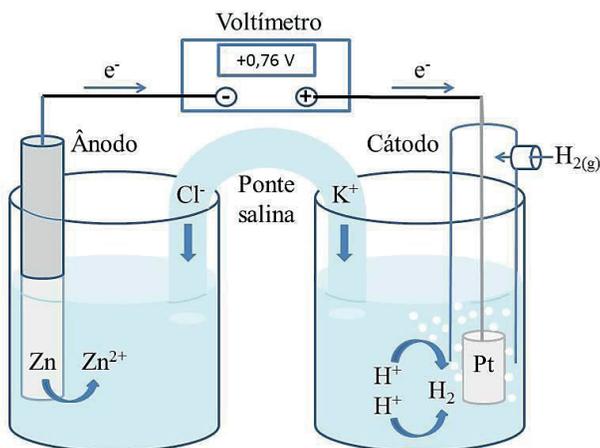



Figura 15.5 Medida do potencial padrão do eletrodo de zinco.

Caso a tabela não tenha o E^o_{red} de uma determinada semirreação, é possível calculá-lo?

É possível se estão tabelados ao menos dois potenciais padrão de redução de semirreações diferentes (E^o_{red1} e E^o_{red2}) que envolvam as espécies da semirreação de interesse. Se sim, fazendo uso da função de estado (Eq. 15.4), a soma de ΔG^o_1 e ΔG^o_2 conduz à Equação

15.6, onde n_1 e n_2 são os elétrons nas semirreações listadas, respectivamente. Por exemplo, o potencial padrão da redução de Fe^{3+} a Fe (Eq. 15.7) não é um valor facilmente encontrado, mas a partir dos valores tabelados das semirreações das Equações 15.8 e 15.9 torna-se fácil calculá-lo (Eq. 15.10).

$$(n_1 + n_2)E^o_{red} = n_1E^o_{red1} + n_2E^o_{red2} \quad (15.6)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ e^- \rightarrow Fe_{(s)} \quad (15.7)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} \quad (15.8)$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Fe_{(s)} \quad (15.9)$$

$$E^o_{red} = \frac{1 \text{ x } 0{,}77 \text{ V} + 2 \text{ x } (-0{,}44 \text{ V})}{1+2} = -0{,}037 \text{ V} \quad (15.10)$$

Como calculamos a fem padrão de uma pilha a partir desta tabela?

A fem padrão de uma pilha (E^o) é dada pela diferença entre os potencias padrão de redução do cátodo e do ânodo (Eq. 15.11). Por exemplo, na pilha de Daniell: E^o = + 0,34 V -(-0,76 V) = +1,10 V e o sinal positivo nos indica que, espontaneamente, o Zn é oxidado enquanto o Cu^{2+} é reduzido nas condições padrão.

$$E^o = E^o_{red(cátodo)} - E^o_{red(ânodo)} \quad (15.11)$$

Qual será a fem de uma pilha que funciona em condições não padrão?

Para qualquer reação redox à temperatura e pressão constantes, a relação entre ΔG e o quociente de reação (Q) é dada pela Equação 14.31. Substituindo-se as Equações 15.3 e 15.4 na Equação 14.31, obtém-se a equação de Nernst (Eq. 15.12). Esta equação mostra a relação quantitativa que existe entre a fem e a concentração nos eletrodos. Por exemplo, quando a pilha de Daniell funciona fora das condições padrão $Zn_{(s)}$ | $Zn^{2+}_{(aq,\ 0,01\ M)}$ || $Cu^{2+}_{(aq,\ 0,0001\ M)}$ | $Cu_{(s)}$ a 298,15 K, a fem calculada pela equação de Nernst é igual a +1,04 V (Eq. 15.13). O fato de E ser menor que E^o mostra que nessas concentrações a reação da pilha apresenta uma tendência menor para ocorrer do que quando as concentrações são iguais a 1,0 mol L^{-1}.

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln Q \quad \text{ou} \quad E = E^o - 2{,}303\left(\frac{RT}{nF}\right)\log Q \quad (15.12)$$

$$E = +1{,}10 - 0{,}01285 \ln\frac{0{,}01}{0{,}0001} = +1{,}04 \text{ V} \quad (15.13)$$

Como calcular a constante de equilíbrio da reação redox (K)?

Quando uma pilha começa funcionar, conforme as concentrações dos reagentes diminuem e as dos produtos aumentam, a fem diminui. Quando a reação da pilha alcança o equilíbrio E = 0 e Q = K e a equação de Nernst (Eq. 15.12) converte-se na Equação 15.14. Agora só precisamos de E^o para calcular a constante de equilíbrio da reação. Observe que quanto maior for o valor de E^o (isto significa maior a diferença entre $E^o_{red(cátodo)}$ e $E^o_{red(ânodo)}$ ou mais afastadas as semirreações na tabela de potenciais padrão de redução), maior será o valor de K (isto significa que maior será o quociente entre produtos e reagentes no equilíbrio). Por exemplo, na reação da pilha de Daniell: $E^o = +1,10$ V, F = 96485 C mol^{-1}, n = 2, R = 8,315 J K^{-1} mol^{-1}, T = 298,15 K e, portanto, $K = 1,5x10^{37}$ que na realidade se trata de K_c cuja expressão é dada pela Equação 15.15.

$$\ln K = \frac{nFE^o}{RT} \quad (15.14)$$

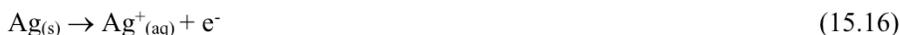
$$K_C = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,5x10^{37} \quad (15.15)$$

O que é uma pilha de concentração?

Uma pilha formada por dois eletrodos idênticos que se diferem apenas nas concentrações de seus eletrólitos é chamada pilha de concentração. Por exemplo, $Ag_{(s)}$ | $Ag^+_{(aq,\ 0,001\ M)}$ || $Ag^+_{(aq,\ 1,0\ M)}$ | $Ag_{(s)}$ (Fig. 15.6), cuja semirreação de oxidação é a Equação 15.16, a semirreação de redução é a Equação 15.17 e a reação da pilha é representada pela Equação 15.18. O cálculo da fem a partir da equação de Nernst é mostrado na Equação 15.19.

$$Ag_{(s)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + e^- \quad (15.16)$$

$$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} \quad (15.17)$$

$$Ag^+_{(aq,\ 1,0\ M)} \rightarrow Ag^+_{(aq,\ 0,001\ M)} \quad (15.18)$$

$$E = 0,00 - 0,0257 \ln\left(\frac{0,001}{1,0}\right) = +0,178\ V \quad (15.19)$$

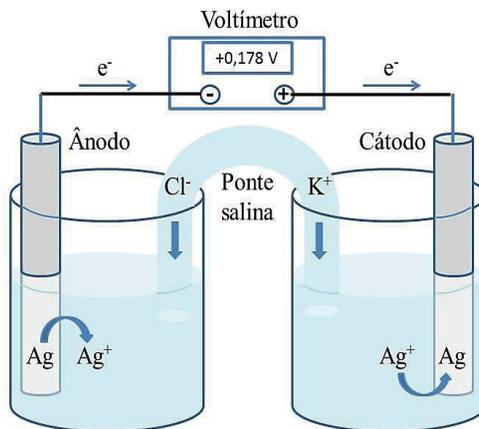



Figura 15.6 Pilha de concentração com eletrodos de prata.

Na pilha de concentração, o ânodo (polo negativo) é sempre aquele que contém a solução diluída e, quanto mais diluída for em relação ao cátodo, maior será a fem (Fig. 15.7), ou seja, maior a tendência natural das soluções em igualar suas concentrações. A pilha deixa de funcionar quando o equilíbrio é alcançado, isto é, quando as concentrações dos eletrólitos no ânodo e no cátodo se igualam, a partir desse momento as concentrações permanecem constantes, Q torna-se K (neste caso K é igual a 1) e E torna-se igual a zero.

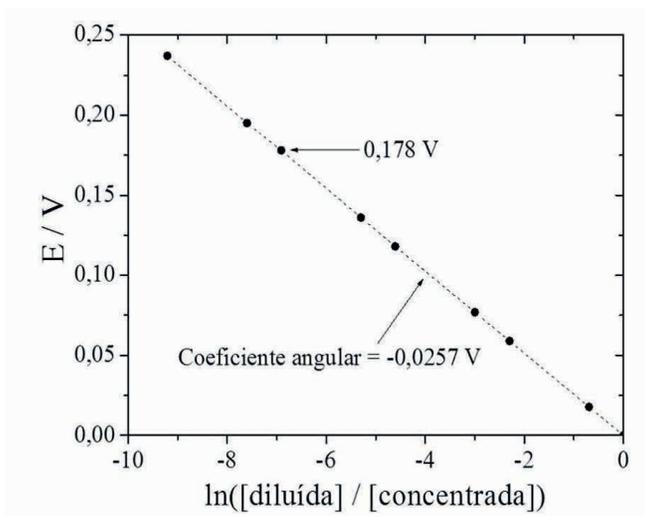



Figura 15.7 Variação da fem com a concentração do eletrólito no ânodo.

Qual é a aplicação prática da equação de Nernst num laboratório?

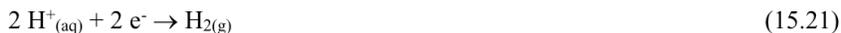
Uma aplicação importante é a determinação rápida da concentração de uma solução aquosa. Conhecendo a concentração iônica em um dos eletrodos é possível calcular a

concentração de um íon específico no outro eletrodo a partir da medida da fem. Deste modo, podem ser detectadas concentrações muito baixas (traços) de íons e, se o íon for o $H^+_{(aq)}$, o pH pode ser calculado.

É possível inverter o funcionamento de uma pilha?

Em princípio, sim. Existem duas maneiras possíveis: 1) uma vez que a fem depende das concentrações dos eletrólitos (Eq. 15.12) é de se esperar que estas também possam determinar qual é o ânodo e qual o cátodo. Por exemplo, para a pilha padrão $Co_{(s)}$ | $Co^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)}$ || $Ni^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)}$ | $Ni_{(s)}$ $E^o = +0,030$ V. Se $[Ni^{2+}] > [Co^{2+}]$, como na pilha $Co_{(s)}$ | $Co^{2+}_{(aq,\ 0,1\ M)}$ || $Ni^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)}$ | $Ni_{(s)}$ $E = +0,059$ V, o eletrodo de Co continua sendo o ânodo, mas se $[Co^{2+}] >> [Ni^{2+}]$, a pilha funciona de forma contrária e o eletrodo que antes era ânodo agora passa a ser cátodo e vice-versa, como na pilha $Ni_{(s)}$ | $Ni^{2+}_{(aq,\ 0,01\ M)}$ || $Co^{2+}_{(aq,\ 1,0\ M)}$ | $Co_{(s)}$ $E = +0,029$ V; 2) uma pilha pode inverter seu funcionamento aplicando uma dpe externa contrária maior que a fem da pilha. A dpe aplicada por um gerador de corrente contínua, uma bateria ou mesmo outra pilha, inverte o sentido de fluxo dos elétrons e o ânodo passa a ser o cátodo e vice-versa. Por exemplo, uma dpe maior que +1,36 V inverte o funcionamento da pilha $Pt_{(s)}$ | $H_{2(g,\ 1,0\ atm)}$ | $H^+_{(aq,\ 1,0\ M)}$ || $Cl^-_{(aq,\ 1,0\ M)}$ | $Cl_{2(g,\ 1,0\ atm)}$ | $Pt_{(s)}$, de modo que no ânodo (agora polo positivo) ocorre semirreação de oxidação (Eq. 15.20) e no cátodo (agora polo negativo) a semirreação de redução (Eq. 15.21).

$$2\ Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\ e^- \qquad (15.20)$$

$$2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad (15.21)$$

Por que não é possível inverter o sentido da reação na pilha de Daniell?

Embora seja possível inverter o funcionamento de uma pilha, algumas vezes é impossível inverter o sentido da sua reação redox. Por exemplo, uma dpe maior que +1,10 V pode inverter o funcionamento da pilha de Daniell, mas como E^o_{red} do eletrodo de hidrogênio é maior do que o eletrodo de zinco, os íons H^+ provenientes da hidrólise dos cátions e da dissociação da água são reduzidos primeiro. Uma vez que existem muito mais moléculas de água do que íons Zn^{2+}, a redução desses íons não acontece e a reação da célula é dada pela Equação 15.22.

$$2\ H^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Cu^{2+}_{(aq)} \qquad (15.22)$$

A que chamamos de célula eletrolítica?

Ao contrário da célula voltaica, uma célula eletrolítica usa a corrente elétrica proveniente de uma fonte externa para forçar uma reação redox não espontânea acontecer.

Cabe mencionar que qualquer célula voltaica pode, em teoria, ser convertida em célula eletrolítica invertendo o sentido do fluxo de corrente. Na prática, nem sempre é possível porque fatores cinéticos ou termodinâmicos contribuem para que isso não aconteça. As células eletrolíticas chamadas de primárias, como a maioria das pilhas e baterias comerciais para uso doméstico, não são recarregáveis porque não foram projetadas para isso.

O que é a eletrólise?

O processo eletroquímico que ocorre numa célula eletrolítica. A eletrólise de uma solução aquosa ou de um sal fundido é realizada numa célula eletrolítica que têm um arranjo experimental um pouco diferente daquele da pilha. Em geral, os dois eletrodos com o mesmo eletrólito ficam em um único recipiente (cuba) e a corrente é transportada diretamente pelos íons presentes para cada eletrodo. Por exemplo, uma célula comum de laboratório para demonstrar a decomposição da água está formada por um recipiente de vidro contendo somente um par de eletrodos, isto é, duas placas de Pt imersas numa solução de H_2SO_4 ou Na_2SO_4 (Fig. 15.8). Neste caso, a reação de eletrólise é dada pela Equação 15.23.

$$2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad (15.23)$$

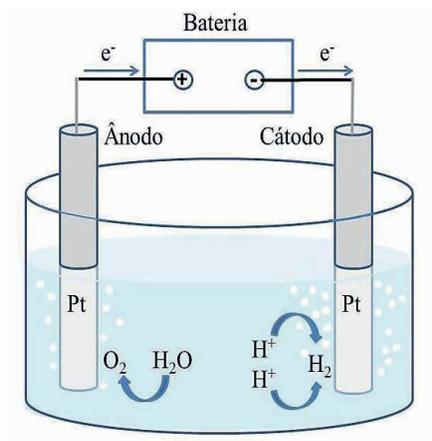



Figura 15.8 Arranjo experimental para a eletrólise da água.

Por que é difícil eletrolisar água pura?

Porque não há na água pura (deionizada ou destilada) um número suficiente de íons para conduzir uma quantidade apreciável de corrente. Como a água pura tem apenas 10^{-7} mol L^{-1} de H^+ e 10^{-7} mol L^{-1} de OH^- a 298,15 K, é necessário adicionar um eletrólito forte para poder eletrolisá-la.

Quais são os produtos esperados na eletrólise das soluções aquosas de H_2SO_4, HF e HCl?

Os produtos da eletrólise de uma solução de H_2SO_4 são os mesmos da água, no cátodo os íons H^+ são reduzidos (Eq. 15.21) e no ânodo os íons HSO_4^- ou SO_4^{2-} (maiores E^o_{red}) são mais difíceis de oxidar do que as moléculas da H_2O (menor E^o_{red}), portanto, estas são oxidadas. Os produtos da eletrólise de uma solução de HF também são os mesmos da água, porque no ânodo os íons F^- (E^o_{red} = +2,87 V) são muito mais difíceis de oxidar que as moléculas de H_2O (E^o_{red}= +1,23 V). Consequentemente, não é possível obter $F_{2(g)}$ a partir de uma solução aquosa de HF. Por outro lado, os produtos da eletrólise de uma solução de HCl são $H_{2(g)}$ e $Cl_{2(g)}$, apesar do íon Cl^- (E^o_{red}= +1,36 V) ser mais difícil de oxidar que a H_2O (E^o_{red}= +1,23 V). Mesmo que a oxidação da água (Eq. 15.24) seja termodinamicamente favorecida, a energia de ativação da semirreação de oxidação dos íons Cl^- (Eq. 15.25) é menor e, portanto, esta é cineticamente favorecida.

$$2\ H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4\ H^+_{(aq)} + 4\ e^- \qquad (15.24)$$

$$2\ Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\ e^- \qquad (15.25)$$

Por que metais alcalinos e alcalino-terrosos não podem ser obtidos por eletrólise de seus hidróxidos ou sais em soluções aquosas?

Porque os íons desses metais têm potenciais de redução muito menores do que o da água (E^o_{red}= -0,83 V), portanto, esta é reduzida mais facilmente no cátodo (Eq. 15.26). Para a obtenção desses metais, a eletrólise é realizada em meios de sais fundidos (por exemplo: $LiCl_{(l)}$, $CaCl_{2(l)}$, etc.) (Eq. 15.27 e 15.28) já que estes são também considerados eletrólitos fortes.

$$2\ H_2O_{(l)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad (15.26)$$

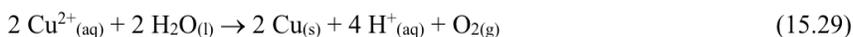
$$2\ Li^+_{(l)} + 2\ Cl^-_{(l)} \rightarrow 2\ Li_{(l)} + Cl_{2(g)} \qquad (15.27)$$

$$Ca^{2+}_{(l)} + 2\ Cl^-_{(l)} \rightarrow Ca_{(l)} + Cl_{2(g)} \qquad (15.28)$$

Quais são os produtos esperados na eletrólise de uma solução aquosa de $CuSO_4$?

Se usarmos eletrodos inertes (Pt, Pd, Au, etc.), como os íons Cu^{2+} (E^o_{red}= +0,34 V) são mais fáceis de reduzir que os íons de H^+, Cu é depositado no cátodo e, como os íons Cu^{2+} já estão com seu máximo número de oxidação, moléculas de água são oxidadas no ânodo. Portanto, a reação de eletrólise é dada pela Equação 15.29. Por outro lado, se usarmos

eletrodos de Cu, a semirreação no cátodo será a mesma, mas no ânodo o Cu é mais fácil de oxidar que a H_2O (E^o_{red}= +1,23 V).

$$2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow 2\ Cu_{(s)} + 4\ H^+_{(aq)} + O_{2(g)} \qquad (15.29)$$

Como podemos quantificar os produtos da eletrólise?

As leis de Faraday relacionam as massas das substâncias produzidas nos eletrodos com a quantidade de energia consumida na eletrólise por meio da Equação 15.30. Nesta, m é a massa em gramas, e_e é o equivalente eletroquímico (massa de substância oxidada no ânodo ou reduzida no cátodo pela passagem de uma carga de 1 Coulomb), i é a corrente em amperes e t é o tempo de eletrólise em segundos. O produto da corrente (i) pelo tempo (t) corresponde à carga total que atravessa a célula eletrolítica. Quanto maior for a carga, maiores serão as quantidades das substâncias produzidas e o gasto de energia, o qual pode ser calculado em Quilowatt-hora por meio da Equação 15.31 (1 kWh = 3,6 x 10^6 Joule).

$$m = e_e\ i\ t \qquad (15.30)$$

$$kWh = \frac{i\ t\ dpe}{3{,}6x10^6} \qquad (15.31)$$

Equivalente eletroquímico é o mesmo que equivalente grama?

Não, um equivalente grama (e_g) é a massa de substância oxidada no ânodo ou reduzida no cátodo pela passagem de 1 mol de elétrons. Matematicamente, estão relacionados de acordo com a Equação 15.32. Por exemplo, na eletrólise do NaCl fundido (Fig. 15.9), a passagem de uma carga de 1 F produz 1 e_g de Na (22,99 g) e 1 e_g de Cl_2 (35,45 g) e os e_e são para Na = 2,37 x 10^{-4} g C^{-1} e Cl_2 = 3,67 x 10^{-4} g C^{-1} (Eq. 15.33). No $MgCl_2$ fundido (Eq. 15.34), a passagem de 1 F também produz um e_g de Mg (12,18 g) e outro de Cl_2 e os e_e são 1,26x10^{-4} e 3,67x10^{-4} g C^{-1}, respectivamente. Isto significa que para uma dada carga, quanto maior for e_g ou e_e, maior será a massa de substância produzida e, neste caso, maior será a quantidade de $Na_{(l)}$ do que $Mg_{(l)}$ nos cátodos.

$$e_e = \frac{e_g}{F} \qquad (15.32)$$

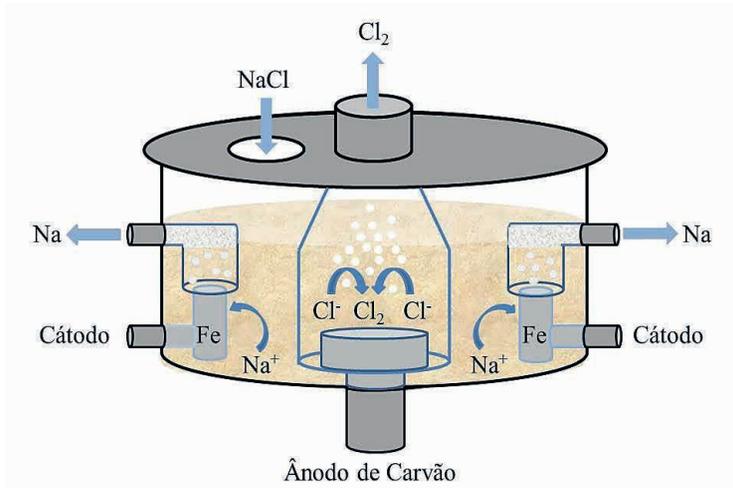



Figura 15.9 Célula para a eletrólise do NaCl fundido.

$$2\ Na^+_{(l)} + 2\ Cl^-_{(l)} \rightarrow 2\ Na_{(l)} + Cl_{2(g)} \qquad (15.33)$$

$$Mg^{2+}_{(l)} + 2\ Cl^-_{(l)} \rightarrow Mg_{(l)} + Cl_{2(g)} \qquad (15.34)$$

Quais são as aplicações industriais da eletrólise?

A eletrólise é principalmente usada: i) na produção de Al e Mg, destinados à fabricação de ligas leves para a indústria aeronáutica e automobilística; ii) na obtenção de Cl_2 e F_2, usados em sínteses pelas indústrias químicas; iii) no refinamento do Cu para fabricação de condutores elétricos; iv) na deposição de Ni, Cr ou Zn sobre aço carbono (liga de Fe com menos de 2,1% de C) para fornecer proteção anticorrosiva.

Como acontece o eletrorrefinamento do cobre em solução aquosa?

A célula eletrolítica é constituída por placas de Cu bruto (o ânodo) intercaladas com placas de Cu puro (o cátodo), todas imersas numa cuba contendo uma solução ácida de $CuSO_4$. Quando se aplica uma determinada dpe, no ânodo o Cu e as impurezas metálicas que têm potenciais de redução menores do que o do Cu são oxidadas. Os íons Cu^{2+} da solução não podem ser oxidados porque já estão em seu número de oxidação máximo. O íon H^+ e os íons provenientes das impurezas não serão reduzidos no cátodo enquanto existirem íons Cu^{2+} na solução, porque estes são mais facilmente reduzidos. Assim, enquanto as placas do ânodo são dissolvidas, as placas do cátodo aumentam sua espessura com a deposição de Cu puro.

Como é realizada a eletrodeposição de níquel sobre aço?

Uma célula eletrolítica básica é formada por uma placa de Ni puro (o ânodo) e um objeto de aço que se deseja proteger (o cátodo), ambos imersos numa cuba contendo uma solução ácida de $NiSO_4$ (Fig. 15.10). A aplicação de uma determinada dpe causa a oxidação do Ni da placa e, simultaneamente, a redução dos íons Ni^{2+} da solução sobre o objeto de aço. Assim, enquanto a placa do ânodo é dissolvida, a placa do cátodo é revestida com Ni.

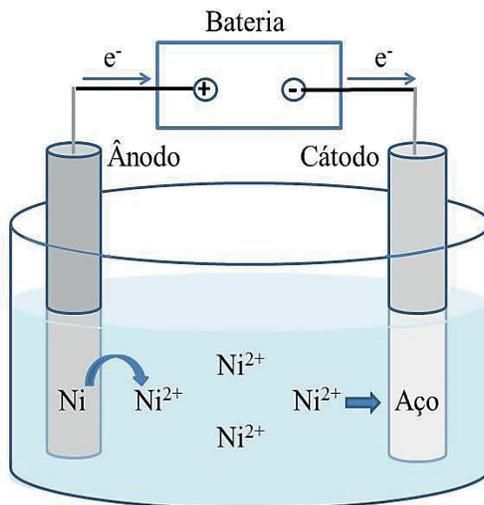



Figura 15.10 Célula para a eletrodeposição de níquel sobre aço.

16. O SOLO, A ÁGUA E O AR

A que chamamos de solo?

O solo é a camada superficial da crosta terrestre continental (Fig. 16.1). Sua espessura pode variar desde alguns centímetros (solos rasos, menores de 50 cm) até poucos metros (solos muito profundos, maiores de 200 cm). Pode estar formado por várias subcamadas de espessuras variáveis chamadas de horizontes: o húmus (horizonte O), o solo superficial (horizonte A), o subsolo (horizonte B), a rocha fragmentada (horizonte C) e o substrato rochoso (horizonte R) (Fig. 16.2). O húmus é a primeira subcamada e a mais rica em compostos orgânicos e à medida que aprofundamos no sentido do substrato rochoso vai aumentando significativamente a proporção de compostos inorgânicos.

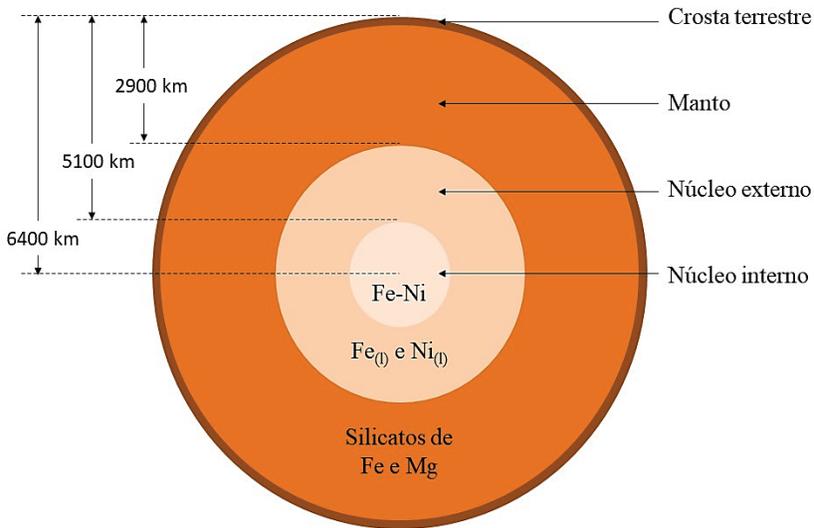



Figura 16.1 Ilustração da estrutura da Terra.

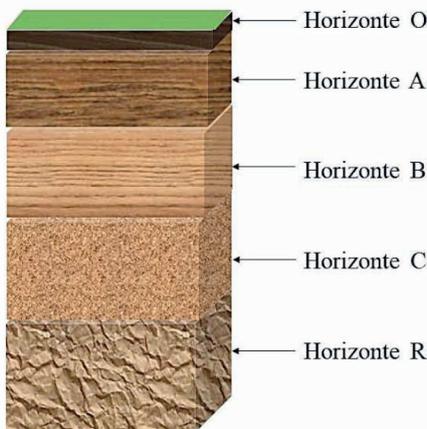



Figura 16.2 Ilustração do perfil de um solo.

Qual a composição do solo?

A composição química varia de um tipo de solo para outro. No Brasil foram identificados treze tipos de solos diferentes e um número bem maior no resto do mundo. Ele é composto fisicamente pelas três fases da matéria em diversas proporções, a sólida de maior proporção está formada pelos compostos orgânicos e inorgânicos, a líquida formada pela água e as soluções aquosas e a gasosa formada pelo N_2, O_2 e CO_2.

Qual a origem dos compostos orgânicos?

Os compostos orgânicos são formados por moléculas que possuem como elemento principal um ou mais átomos de carbono ligados covalentemente a outros átomos (hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, etc.). Nos solos esses compostos são o produto da decomposição de vegetais e animais. Por exemplo: o humus apresenta várias substâncias tais como ácido húmico (um ácido fraco), ácido fúlvico (outro ácido fraco), celulose (um carboidrato) e lignina (um polímero natural).

Qual a origem dos compostos inorgânicos?

Os compostos inorgânicos são os minerais (sais e óxidos) resultantes da desagregação e decomposição das rochas pelo intemperismo ao longo do tempo.

Mineral e minério são sinônimos?

Um mineral tem composição química definida. Um minério é constituído de um ou mais minerais de interesse econômico. Por exemplo: os minérios de ferro (matéria-prima para a fabricação do aço) são rochas formadas principalmente por hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita (FeOOH) e siderita ($FeCO_3$).

De onde vem a água e os gases do solo?

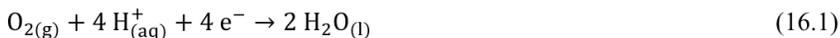
A água vem principalmente da chuva, neblina, sereno e orvalho, enquanto que os gases vêm do ar e da biodegradação dos compostos orgânicos.

Quais as propriedades físicas e químicas dos solos?

As propriedades estão associadas ao uso do solo na agricultura e na construção civil. Dentre as propriedades físicas podemos citar: a densidade e a umidade. Dentre das propriedades químicas temos: a acidez e a salinidade. A densidade é uma medida do grau de compactação natural ou mecanicamente gerado no solo. O teor de umidade refere-se a toda a quantidade de água nos poros e na superfície do solo e depende principalmente de fatores climáticos. A acidez é dada pela concentração de íons H^+ presente na fase aquosa do solo e é mais acentuada em solos com baixas concentrações de Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+} (formadores de bases fortes). A salinidade representa a concentração de sais solúveis (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} e CO_3^{2-}) na fase aquosa do solo.

Como essas propriedades podem ser utilizadas para avaliação de um solo?

O solo é um dos três grandes meios corrosivos naturais (solo, água e ar) e as estruturas metálicas enterradas sofrem as consequências. Colunas, pilares e estacas são mais ou menos corridas dependendo do material metálico e das propriedades do solo acima mencionadas. Os solos são mais agressivos (corrosivos) quando apresentam: i) baixa densidade, porque são mais permeáveis à água e ao ar promovendo a oxidação metálica, ii) alto teor de umidade, porque facilita o transporte iônico das reações redox e a solubilização dos produtos de corrosão, iii) menor pH, porque um aumento na concentração de íons H^+ (Eq. 16.1) aumenta o potencial de redução H^+ (Eq. 16.2) tornando o meio aquoso mais oxidante, iv) alto grau de salinidade, porque aumenta a condutividade iônica do meio aquoso.

$$O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O_{(l)} \quad (16.1)$$

$$E_{red} = +1{,}23 - 0{,}059\,pH + 0{,}015\log P^o_{O_2} \quad (16.2)$$

Como está distribuída a água em nosso planeta?

A água se encontra no estado líquido nos oceanos, mares, rios, pântanos, lagos, lençóis freáticos e aquíferos; no estado sólido nas calotas polares e geleiras; no estado gasoso como umidade do ar. Da massa total de água, 97% é salgada e está nos oceanos e nos mares, 0,7% está nos rios, pântanos, lagos, lençóis freáticos e aquíferos, 2,2% estão na forma de gelo nos polos Norte e Sul, 0,1% está no ar.

Como são classificadas as águas naturais?

As águas naturais podem ser divididas inicialmente em superficiais (oceanos, mares, rios, pântanos e lagos) e subterrâneas (lençóis freáticos e aquíferos), apesar de todas elas estarem envolvidas no ciclo dinâmico da água, também chamado de ciclo hidrológico. Podem ser classificadas como doces, salobras e marinhas, a depender da concentração de sais dissolvidos. A respeito disso, define-se salinidade da água como a massa em gramas de sais dissolvidos em um quilograma de água natural (Tab. 16.1).

Classificação	Salinidade (g/kg)
Água doce	$\leq 0{,}5$
Água salobra	0,5 a 30
Água salgada	≥ 30

Tabela 16.1 Classificação das águas naturais.

Mar e oceano, existe alguma diferença entre eles?

Os mares são limitados ou cercados quase ou totalmente pelos continentes, enquanto que, os oceanos cercam os continentes e todas as massas de terras emersas. Ambos são imensos volumes de água salgada, porém, os oceanos são bem mais extensos e

profundos que os mares. As composições químicas médias da água do mar e do oceano são praticamente as mesmas (Tab. 16.2) e tanto de um como do outro podem ser obtidos sais de sódio e magnésio em quantidades comercialmente importantes.

Constituintes	Concentração (g/kg)
Cl^-	19,35
Na^+	10,71
SO_4^{2-}	2,69
Mg^{2+}	1,28
Ca^{2+}	0,41
K^+	0,39
$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	0,12
Br^-	0,07
Outros	$< 0,07$

Tabela 16.2 Composição média da água do mar.

Apesar das semelhanças, algumas propriedades físicas e químicas da água do oceano mudam significativamente com a profundidade, por exemplo, a salinidade e a densidade aumentam até o leito oceânico. A solubilidade dos gases do ar (N_2, O_2 e CO_2) depende da salinidade e da temperatura, a qual diminui com a profundidade devido à diminuição da radiação solar. O pH da água do oceano perto da superfície é similar ao pH da água do mar, variando entre 8,0 e 8,2. Estes valores diminuem com a profundidade alcançando um valor próximo de 7,8 em águas ultraprofundas. A pouca variação do pH é atribuída ao efeito tamponante do par conjugado H_2CO_3/HCO_3^-, ou melhor CO_2/HCO_3^-, uma vez que uma fração muito pequena de $CO_{2(g)}$ é convertida em $H_2CO_{3(aq)}$. Aplicando a Equação 12.29 e considerando $K_{a1} = 4{,}2\times10^{-7}$ (Eq. 16.3), chegamos à conclusão que a concentração de HCO_3^- deveria ser no mínimo 27 vezes maior do que a concentração de CO_2 dissolvido para manter o pH do oceano num valor aproximadamente constante.

$$\mathrm{pH} = -\log \mathrm{K_{a1}} - \log \frac{[\mathrm{CO_2}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} \qquad (16.3)$$

O que são os recursos hídricos?

Primeiramente, um recurso é uma matéria-prima ou um bem que se dispõe para uma utilidade em prol de um objetivo. Portanto, recursos hídricos referem-se a toda água superficial e subterrânea, que pode ser empregada em um determinado uso ou atividade para satisfazer uma necessidade. Mas, o consumo de água depende das características geográficas e do nível de desenvolvimento de cada país (Fig. 16.3). No Brasil, a água é utilizada principalmente na agropecuária e, nos países desenvolvidos, na indústria. Nestes últimos, o uso doméstico é maior, provavelmente porque é mais fácil o acesso à água

tratada. Repare também que a distribuição no consumo de água no mundo é muito parecida à do Brasil e isto se explica porque há número bem maior de países em desenvolvimento do que desenvolvidos.

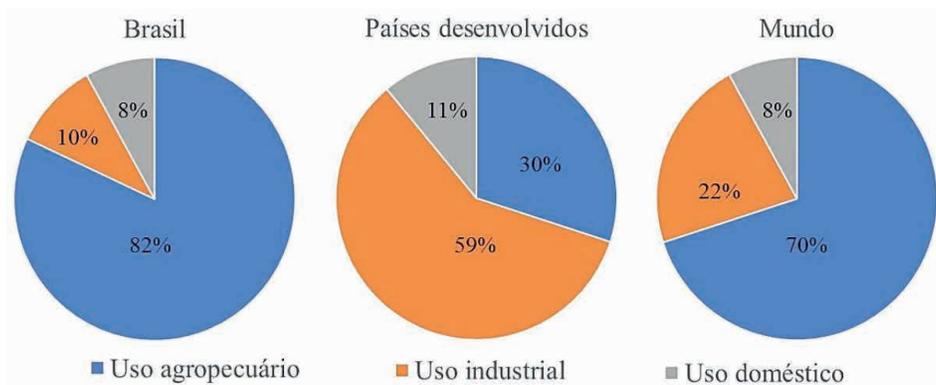



Figura 16.3 Distribuição do consumo de água por setores.

Quais as diferenças entre água pura, potável e tratada?

Para uma água ser considerada pura ela não pode ter em sua composição nenhuma outra substância que não seja H_2O. A água pura não é encontrada na natureza e para obtê-la é necessário realizar um processo de destilação (Fig. 16.4). Apesar do que pode parecer, a água pura não é própria para o consumo, pois não possui os minerais necessários para manter o bom funcionamento de nosso organismo. A água é potável quando pode ser bebida por pessoas sem causar doenças. A água tratada é aquela em que foram eliminados os agentes patogênicos (bactérias, vírus, fungos e protozoários), sólidos em suspensão e substâncias tóxicas dissolvidas para torná-la potável (Tab. 16.3). O tratamento da água consiste de várias etapas: coagulação, floculação, decantação, filtração, cloração, fluoretação e correção de pH se necessário. No processo de cloração da água, uma parte do cloro reage com substâncias inorgânicas e orgânicas, outra parte é consumida na eliminação dos patógenos e o restante protege a água de novas contaminações. O cloro residual livre refere-se à concentração de HClO ou ClO^- dependendo do pH. Aplicando a Equação 12.29 e considerando $K_a = 2{,}9\times10^{-8}$ (Eq. 16.4), observamos que a espécie predominante em pH $\leq$ 7,0 é HClO (o desinfetante).

$$\mathrm{pH} = -\log K_a - \log\frac{[\mathrm{HClO}]}{[\mathrm{ClO^-}]} \qquad (16.4)$$

O processo de fluoretação da água tem como objetivo fortalecer os dentes e prevenir a formação de cáries. O esmalte dos dentes é constituído principalmente de hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, uma substância insolúvel em água e parcialmente solúvel em soluções ácidas. Os íons F^- podem reagir com a hidroxiapatita formando fluorapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, a qual é uma substancia mais insolúvel e mais resistente ao meio ácido, seja gerado por bactérias ou ingestão de alimentos.

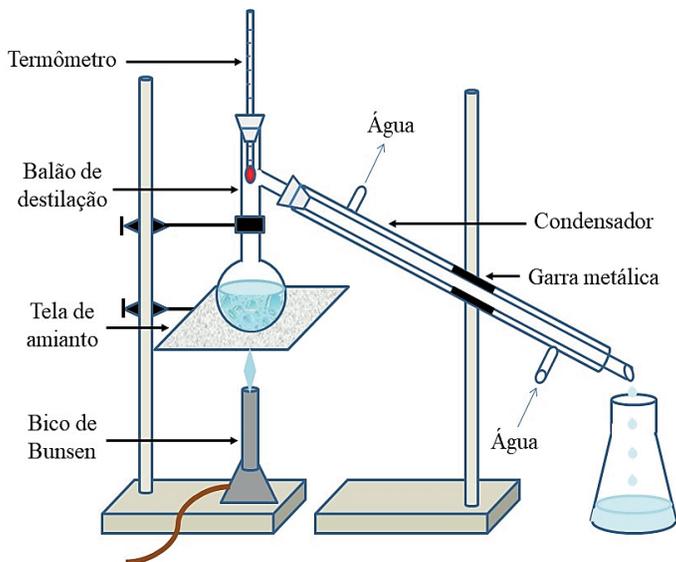



Figura 16.4 Destilação simples.

Parâmetros	Valores típicos
Cloro residual livre (mg/L)	0,2 – 2,0
F^- (mg/L)	0,0 – 1,5
pH	6,0 – 9,5
Coliformes fecais (UFC*/100 mL)	0,0
Coliformes totais (UFC*/100 mL)	0,0
Turbidez (UT**)	≤ 5,0
Cor aparente (UH***)	≤ 15
Dureza	≤ 500

* Unidade formadora de colônia (medida de microrganismos).
** Unidade de turbidez (medida de sólidos em suspensão).
*** Unidade Hazen (medida de sustâncias tóxicas dissolvidas).

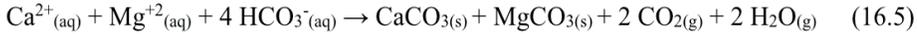
Tabela 16.3 Características da água tratada de um município.

O que é a dureza da água?

Refere-se à quantidade de sais de cálcio e magnésio dissolvidos naturalmente na água. A dureza é avaliada por um número que representa a concentração desses íons como mg de $CaCO_3$ dissolvidos em 1,0 L de H_2O. Quando a dureza é maior do que 120 (> 120 mg de $CaCO_3$ / L de H_2O), as águas são consideradas duras e impróprias para uso industrial, porque formam crostas ou incrustações de sais (CO_3^{2-} e SO_4^{2-}) em tubulações, trocadores de calor, torres de resfriamento e caldeiras que acabam reduzindo o fluxo e a transferência de calor, além de causar sérios problemas de corrosão.

Como abrandá-la?

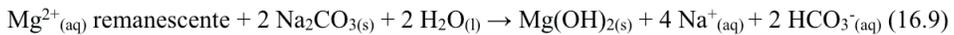
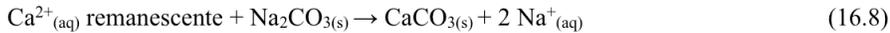
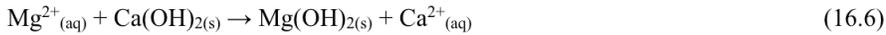
O procedimento a ser escolhido depende do tipo de dureza. A dureza é temporária quando os ânions presentes são somente CO_3^{2-} e HCO_3^- e permanente quando os ânions são SO_4^{2-}, NO_3^- ou Cl^-. A dureza temporária pode ser diminuída por ebulição da água (Eq. 16.5), limitando o método a pequenos reservatórios.

$$Ca^{2+}_{(aq)} + Mg^{+2}_{(aq)} + 4\ HCO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + MgCO_{3(s)} + 2\ CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \quad (16.5)$$

A dureza permanente deve ser diminuída induzindo a precipitação de Ca^{2+} e Mg^{2+} em duas etapas: primeiro com a adição de $Ca(OH)_2$ (cal apagada) (Eq. 16.6 e 16.7) e depois com a adição de Na_2CO_3 (barrilha) (Eq. 16.8 e 16.9).

$$Mg^{2+}_{(aq)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow Mg(OH)_{2(s)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad (16.6)$$

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\ HCO_3^-{}_{(aq)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow 2\ CaCO_{3(s)} + 2\ H_2O_{(l)} \quad (16.7)$$

$$Ca^{2+}_{(aq)}\ \text{remanescente} + Na_2CO_{3(s)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2\ Na^+_{(aq)} \quad (16.8)$$

$$Mg^{2+}_{(aq)}\ \text{remanescente} + 2\ Na_2CO_{3(s)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow Mg(OH)_{2(s)} + 4\ Na^+_{(aq)} + 2\ HCO_3^-{}_{(aq)} \quad (16.9)$$

Um tratamento alternativo que também visa a remoção de Ca^{2+} e Mg^{2+} faz uso das chamadas resinas de troca iônica (catiônicas). As resinas são formadas por pequenas esferas de um material plástico poroso em cujas superfícies estão ligados íons Na^+. Quando a água dura passa por um duto ou leito de resina catiônica, seus íons Na^+ são substituídos pelos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água e deste modo a dureza diminui. Quando todos os íons Na^+ foram trocados, a resina fica inativa e necessita ser regenerada para continuar com o processo de abrandamento.

Qual a função da atmosfera?

A atmosfera é responsável pela manutenção da vida de nosso planeta, visto que nos protege dos impactos de meteoros, raios ultravioletas do sol e mantém a temperatura relativamente estável, impedindo que haja grandes amplitudes térmicas entre o dia e a noite.

Qual a sua estrutura?

Trata-se de uma camada gasosa que envolve a Terra, também conhecida com o ar. Sua estrutura vertical é comumente apresentada em subcamadas (troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera), apesar de não existir um limite bem definido entre elas (Fig. 16.5). O principal critério dessa divisão é a variação da temperatura com a altitude (Fig. 16.6). Observe que no gráfico existem regiões de transição térmica (tropopausa,

estratopausa, mesopausa e termopausa) onde a temperatura é praticamente constante. Devido à força da gravidade, 80% da massa gasosa está confinada na troposfera e 99% na troposfera e estratosfera. Os gases mais leves se dissipam nas subcamadas superiores.

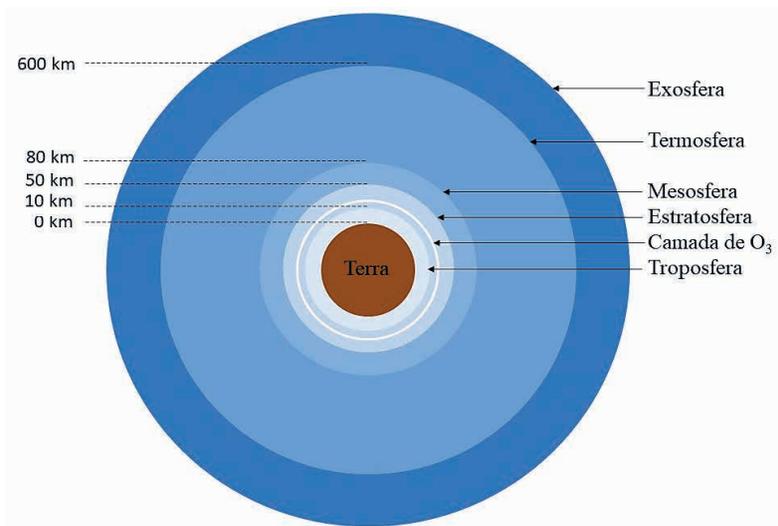



Figura 16.5 Ilustração da estrutura da Atmosfera.

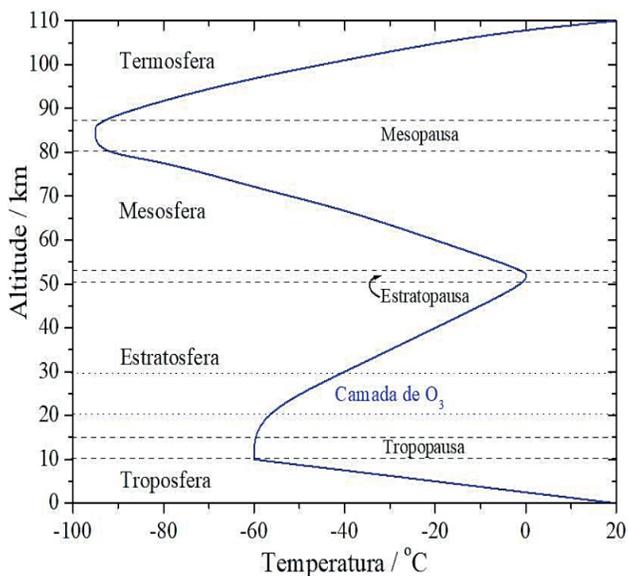



Figura 16.6 Variação da temperatura da atmosfera com a altitude.

Quais as características dessas subcamadas?

A troposfera é a subcamada inferior de menor espessura que envolve a crosta terrestre, onde acontece tudo o que normalmente chamamos de clima. Nesta encontra-se o ar que respiramos, principalmente composto de nitrogênio, oxigênio, vapor de água, argônio e gás carbônico. A estratosfera segue depois, sendo uma subcamada bem mais extensa onde o ar já é rarefeito. Nesta localiza-se a camada de ozônio, uma barreira natural de proteção dos raios ultravioleta. Logo vem a mesosfera, caracterizada por alcançar as menores temperaturas e, depois a termosfera também conhecida como ionosfera por acontecer reações de fotoionização de moléculas (Eq. 16.10 e 16.11) provocadas pela intensa radiação solar ($h\nu$ com $\nu > 3{,}0\times10^{15}$ Hz, ou seja, $\lambda < 100$ nm). Por serem essas reações exotérmicas, nessa subcamada são registradas as maiores temperaturas. Por último a exosfera, a subcamada superior de maior espessura que antecede o espaço sideral, composta basicamente pelos gases hidrogênio e hélio.

$$N_{2(g)} + h\nu \rightarrow N_{2(g)}^{+} + e^{-} \qquad (16.10)$$

$$O_{2(g)} + h\nu \rightarrow O_{2(g)}^{+} + e^{-} \qquad (16.11)$$

Como foi formada a camada de ozônio?

O ozônio é produzido na estratosfera quando a radiação ultravioleta do sol ($h\nu$ com $\nu \geq 1{,}2\times10^{15}$ Hz) interage com as moléculas de oxigênio. O mecanismo proposto para esta reação fotoquímica consta de duas etapas: primeiro a fotodissociação de uma parte das moléculas de oxigênio (Eq. 16.12) e depois a união dos átomos resultantes com outras moléculas de oxigênio para formar as moléculas de ozônio (Eq. 16.13). O ozônio assim formado contém um excesso de energia que precisa transferir a outra molécula ($X = N_2$ ou O_2) para se estabilizar (Eq. 16.14). De colisão em colisão a energia cinética média das moléculas aumenta e se manifesta em um aumento de temperatura da estratosfera.

$$O_{2(g)} + h\nu \rightarrow 2\ O_{(g)} \qquad (16.12)$$

$$O_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow O_{3(g)}^{*} \qquad (16.13)$$

$$O_{3(g)}^{*} + X_{(g)} \rightarrow X_{(g)}^{*} + O_{3(g)} \qquad (16.14)$$

No entanto, parte do ozônio produzido é decomposto pela radiação ultravioleta do sol ($h\nu$ com $\nu \geq 1{,}0\times10^{15}$ Hz). Para cada molécula de ozônio decomposta, um átomo e uma molécula de oxigênio são formados (Eq. 16.15), podendo se combinar novamente para produzir o ozônio (Eq. 16.13 e 16.14). Deste modo a concentração de ozônio na estratosfera permanece aproximadamente constante, com variações sazonais.

$$O_{3(g)} + h\nu \rightarrow O_{(g)} + O_{2(g)} \qquad (16.15)$$

A camada de ozônio tem um buraco?

O "buraco da camada de ozônio" é o fenômeno de diminuição acentuada na concentração de ozônio e na espessura da sua camada sobre os círculos polares, principalmente, o antártico. O processo de diminuição da concentração de ozônio tem origem antropogênica (causada pelo homem) e é de ocorrência sazonal (de agosto a novembro). Alguns compostos químicos industriais como os clorofluorcarbonos ($CFCl_3$ ou CF_2Cl_2) e outros que por alguma reação liberam Cl_2 na estratosfera, quando irradiados com a luz ultravioleta do sol ($h\nu$ com $\nu \geq 1{,}3x10^{15}$ Hz) formam os átomos de cloro (Eq. 16.16, 16.17 e 16.18) que consomem ozônio (Eq. 16.19) e afinam a camada. Seguidamente, os átomos de cloro gerados (Eq. 16.20) podem reagir com mais ozônio, autocatalizando a decomposição deste último.

$$CFCl_{3(g)} + h\nu \rightarrow CFCl_{2(g)} + Cl_{(g)} \qquad (16.16)$$

$$CF_2Cl_{2(g)} + h\nu \rightarrow CF_2Cl_{(g)} + Cl_{(g)} \qquad (16.17)$$

$$Cl_{2(g)} + h\nu \rightarrow 2\ Cl_{(g)} \qquad (16.18)$$

$$Cl_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow ClO_{(g)} + O_{2(g)} \qquad (16.19)$$

$$ClO_{(g)} + O_{(g)} \rightarrow Cl(g) + O_{2(g)} \qquad (16.20)$$

Qual a composição do ar na troposfera?

A composição do ar é aproximadamente constante (Tab. 16.4), exceto no vapor de água que pode variar de 0 a 4% dependendo da localização geográfica e estação do ano. O ar é a matéria-prima industrial para a obtenção de $N_{2(l)}$, $O_{2(l)}$ e $Ar_{(l)}$. Ao contrário do que a maioria das pessoas pensa, o CO_2 é um componente natural do ar e sua ocorrência é atribuída ao processo de respiração dos seres vivos e à decomposição da matéria orgânica. Embora constitua apenas 0,03% do ar, este gás é essencial para regular a temperatura da troposfera (efeito estufa) e tornar a reação da fotossíntese eficiente (Eq. 16.21).

$$6\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(l)} + h\nu \rightarrow C_6H_{12}O_{6(s)} + 6\ O_{2(g)} \qquad (16.21)$$

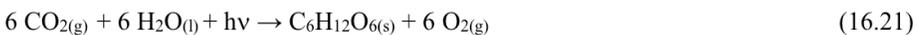
Gás	% em volume
N_2	78
O_2	21
Ar	0,93
CO_2	0,03
Ne	0,002
He	0,0005
CH_4	0,0002
Kr	0,0001
H_2	0,00006
N_2O	0,00004
Xe	0,000009
Outros	< 0,000009

Frequentemente observamos que a composição do ar é dada em diferentes unidades de concentração. Como o volume é proporcional à quantidade de mols pela equação do gás ideal, a % em volume e a % molar são numericamente iguais. Isso equivale a dizer que a fração em volume e a fração molar são as mesmas. Além disso, quando os constituintes se apresentam em traços, suas concentrações podem também ser expressas em ppm (partes por milhão em volume). Segundo a Tabela 16.4, a fração molar do CO_2 é 0,0003 ou 300 ppm.

Tabela 16.4 Composição aproximada do ar seco sem poluentes ao nível do mar.

Quando a emissão de CO_2 torna-se um problema ambiental?

Quando o efeito estufa causa o aquecimento global. Como mencionamos, a radiação solar de baixa frequência (luz visível ou luz branca) pode atravessar nossa atmosfera e ser absorvida pela crosta terrestre, promovendo o seu aquecimento. Uma parte desse calor é devolvida à troposfera como radiação infravermelha, a qual é absorvida pelas moléculas de CO_2 e H_2O levando-as a níveis de energia vibracional elevados. Essas moléculas excitadas retornam a seus estados fundamentais irradiando a energia absorvida, a maior parte no sentido da crosta terrestre e o restante no sentido do espaço. O aumento incontrolado nas emissões antropogênicas de CO_2 (queima de combustíveis fósseis) vem causando um aumento na concentração de CO_2 na troposfera e, portanto, nas emissões infravermelhas. Assim, a crosta terrestre aumenta a sua temperatura, acarretando uma maior evaporação de H_2O que, por sua vez, acentua o aquecimento global. Nos últimos 50 anos, a concentração de CO_2 aumentou 18% e a temperatura média global 0,4 ºC. Caso a poluição continue desta maneira, os organismos internacionais que estudam os fenômenos climáticos preveem um acréscimo de temperatura global maior de 2 ºC ainda neste século. Embora este acréscimo pareça pequeno é suficiente para: i) iniciar o degelo das calotas polares, que aumenta os níveis dos mares e oceanos causando a inundação das áreas costeiras e ii) provocar a desertificação, que transforma ecossistemas em desertos reduzindo a biodiversidade.

Que outros gases contribuem para o aquecimento global?

O gás metano (CH_4), produto da decomposição da matéria orgânica, sendo encontrado em aterros sanitários e lixões, além de regiões pecuárias devido à fermentação entérica do gado. O óxido nitroso (N_2O), resultante do uso de adubos e fertilizantes, além da queima de combustíveis fósseis. Os clorofluorcarbonos, produtos industriais estáveis na troposfera, utilizados como gases refrigerantes e propelentes em aerossóis.

Qual é a contribuição da queima de combustíveis fósseis na poluição ambiental?

Nesta questão é preciso fazer um esclarecimento. Os combustíveis fósseis são o petróleo, gás natural e carvão, que foram formados há milhares de anos por processos naturais. No entanto, o petróleo não é usado como combustível, porque seus derivados (gasolina, querosene, diesel, óleo combustível, etc.) são mais rentáveis. Sendo assim, a queima de gasolina e diesel pelos motores de combustão interna, a queima de gás natural (Tab. 16.5) nas indústrias para o fornecimento de calor e a queima de carvão mineral nas usinas para geração de energia elétrica são os principais responsáveis pela chuva ácida e a névoa fotoquímica (*smog* fotoquímico).

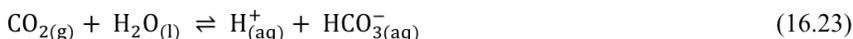
Gás	% em volume
Metano (CH_4)	> 85
Etano (C_2H_6)	3 - 9
Propano (C_3H_8)	< 2
Butano (C_4H_{10})	< 1
Outros	< 3

Tabela 16.5 Composição do gás natural.

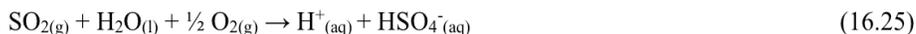
Quando a chuva é considerada ácida?

A chuva é naturalmente ácida porque o CO_2 do ar acidifica as gotas de chuva. Para explicar isso calcularemos a solubilidade deste gás em água ($[CO_2]$) à $p_{co_2} = 0{,}0003$ atm (Tab. 16.4) aplicando a Lei de Henry (Eq. 16.22), cuja constante para este gás $K_H = 0{,}031$ mol L^{-1} atm^{-1} a 25 ºC. A partir da reação ácido-base da Equação 16.23, cuja constante de equilíbrio $K_{a1} = 4{,}2\times10^{-7}$, o pH das gotas de chuva pode ser calculado com a Equação 16.24.

$$[CO_2] = K_H\, p_{CO_2} = 9{,}3x10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad (16.22)$$

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \quad (16.23)$$

$$pH = -\log\sqrt{K_{a1}[CO_2]} = 5{,}7 \quad (16.24)$$

A chuva é considerada ácida quando os gases poluentes do ar, principalmente SO_2, diminuem o pH das gotas para valores menores de 5,7. Considerando a seguinte reação (Eq. 16.25), o leitor pode verificar que concentrações de SO_2 quatro vezes menores do que as de CO_2 geram soluções de pH menores do que 5,7. Nas cidades industrializadas o pH das chuvas ácidas é frequentemente menor do que 4,5.

$$SO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(g)} \rightarrow H^+_{(aq)} + HSO_4^-{}_{(aq)} \quad (16.25)$$

Este fenômeno diminui o pH do solo, retirando os seus nutrientes (lixiviação) e reduzindo a sua fertilidade. Além disso, diminui o pH de lagos e rios, prejudicando o desenvolvimento da vida aquática o que conduz à perda de biodiversidade. Provoca também estragos nas cidades ao deteriorar monumentos e obras civis à base de calcário e corroer estruturas metálicas.

A que chamamos de névoa fotoquímica?

É um tipo de poluição ambiental característico das metrópoles, que se manifesta como uma névoa de coloração amarela, causada pelos óxidos de nitrogênio (NO e NO_2) liberados pelos escapamentos dos veículos automotores. Uma vez no ar, o óxido nítrico é oxidado gerando dióxido de nitrogênio (Eq. 16.26) e, durante o dia, as reações fotoquímicas acontecem. A luz visível do sol ($h\nu$ com $\nu > 7{,}5 \times 10^{14}$ Hz) irradia as moléculas de NO_2 dissociando-as (Eq. 16.27) e os átomos de O assim produzidos reagem imediatamente com moléculas de O_2 para dar O_3, similar ao que ocorre na estratosfera (Eq. 16.13). No entanto, a concentração de NO_2 limita a formação de O_3 e o NO (Eq. 16.27) evita o acumulo de O_3 na troposfera (Eq. 16.28).

$$NO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)} \qquad (16.26)$$

$$NO_{2(g)} + h\nu \rightarrow NO_{(g)} + O_{(g)} \qquad (16.27)$$

$$O_{3(g)} + NO_{(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad (16.28)$$

Como exemplo, a Tabela 16.6 mostra a concentração dos constituintes gasosos principais de uma névoa fotoquímica. Cada um desses componentes é individualmente indesejável para a preservação da saúde humana, saúde animal, a vegetação e os materiais e, a combinação deles, pode atuar sinergicamente tornando a névoa extremamente perigosa.

Constituintes	Concentração (ppm)
$NO + NO_2$	0,1 – 0,3
O_3	0,05 – 0,5
SO_2	0,1 - 2,0
Hidrocarbonetos	1,0 – 3,0
CO	10 – 40

Tabela 16.6 Composição de uma névoa fotoquímica em uma metrópole.

- Metais alcalinos
- Metais alcalino-terrosos
- Metais de transição
- Lantanídeos
- Actinídeos
- Metais representativos
- Semi-metais
- Não-metais
- Halogênios
- Gases nobres

- C Sólido
- Hg Líquido
- H Gasoso
- Rf Desconhecido

	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H Hidrogê...																	2 He Hélio
2	3 Li Lítio	4 Be Berílio											5 B Boro	6 C Carbono	7 N Nitrogênio	8 O Oxigênio	9 F Flúor	10 Ne Neônio
3	11 Na Sódio	12 Mg Magnésio											13 Al Alumínio	14 Si Silício	15 P Fósforo	16 S Enxofre	17 Cl Cloro	18 Ar Argônio
4	19 K Potássio	20 Ca Cálcio	21 Sc Escândio	22 Ti Titânio	23 V Vanádio	24 Cr Cromo	25 Mn Manganês	26 Fe Ferro	27 Co Cobalto	28 Ni Níquel	29 Cu Cobre	30 Zn Zinco	31 Ga Gálio	32 Ge Germânio	33 As Arsênio	34 Se Selênio	35 Br Bromo	36 Kr Criptônio
5	37 Rb Rubídio	38 Sr Estrôncio	39 Y Ítrio	40 Zr Zircônio	41 Nb Nióbio	42 Mo Molibdê...	43 Tc Tecnécio	44 Ru Rutênio	45 Rh Ródio	46 Pd Paládio	47 Ag Prata	48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Telúrio	53 I Iodo	54 Xe Xenônio
6	55 Cs Césio	56 Ba Bário	57-71 *	72 Hf Háfnio	73 Ta Tântalo	74 W Tungstê...	75 Re Rênio	76 Os Ósmio	77 Ir Irídio	78 Pt Platina	79 Au Ouro	80 Hg Mercúrio	81 Tl Tálio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Astato	86 Rn Radônio
7	87 Fr Frâncio	88 Ra Rádio	89-103 **	104 Rf Rutherfó...	105 Db Dúbnio	106 Sg Seabórgio	107 Bh Bóhrio	108 Hs Hássio	109 Mt Meitnério	110 Ds Darmstá...	111 Rg Roentgê...	112 Cn Coperni...	113 Uut Ununtrio	114 Uuq Ununqu...	115 Uup Ununpe...	116 Uuh Ununhéxio	117 Uus Ununsé...	118 Uuo Ununóctio

*	57 La Lantânio	58 Ce Cério	59 Pr Praseodímio	60 Nd Neodímio	61 Pm Promécio	62 Sm Samário	63 Eu Európio	64 Gd Gadolínio	65 Tb Térbio	66 Dy Disprósio	67 Ho Hólmio	68 Er Érbio	69 Tm Túlio	70 Yb Itérbio	71 Lu Lutécio
**	89 Ac Actínio	90 Th Tório	91 Pa Protactínio	92 U Urânio	93 Np Neptúnio	94 Pu Plutônio	95 Am Amerício	96 Cm Cúrio	97 Bk Berquélio	98 Cf Califórnio	99 Es Einstênio	100 Fm Férmio	101 Md Mendelé...	102 No Nobélio	103 Lr Laurêncio

Nº Atômico
Símbolo
Nome

EDUARDO NORBERTO CODARO - Possui Graduação em *Ciencias Químicas* pela *Universidad Nacional de La Plata* e Doutorado em *Ciencias Químicas Orientación Fisicoquímica* pela mesma Instituição (1996). Realizou Pós-Doutorado com bolsa da FAPESP no Instituto de Química de Araraquara - UNESP (1997-1999). Foi Jovem Pesquisador da FAPESP (1999-2003) e, posteriormente, Professor Assistente Doutor da Faculdade de Engenharia e Ciências do Câmpus de Guaratinguetá - UNESP até 2006. Atualmente é Professor Associado da mesma Instituição. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Corrosão. Forma parte do Grupo de Eletroquímica e Corrosão do CNPq e pesquisa principalmente materiais ferrosos usados em tubulações para transporte de petróleo e gás natural. Paralelamente, desenvolve trabalhos na área de educação média, técnica e superior, com ênfase em físico-química.

HELOISA ANDRÉA ACCIARI - Possui Graduação em Química pela Universidade de São Paulo - USP, Campus de Ribeirão Preto, Mestrado e Doutorado em Química, área de concentração Físico-Química, pelo Instituto de Química - UNESP, Campus de Araraquara. Realizou dois estágios de Pós-doutorado, um em Biomateriais (2003) e outro em Hidrometalurgia (2004 - 2008), no Instituto de Química - UNESP, Campus de Araraquara. Atua no magistério superior como Professora Assistente Doutora na Faculdade de Engenharia e Ciências do Câmpus de Guaratinguetá – UNESP desde 2010. Realizou dois estágios no exterior, um como aluna de Doutorado, na Universidade de Coimbra, entre outubro/1999 a abril/2000, e outro, como Pesquisadora Visitante na *School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University*, em Pequim, entre setembro/2018 e julho/2019. Forma parte do grupo de pesquisa de Eletroquímica e Corrosão do CNPq e atua na área de Engenharia de Materiais, subárea Metalurgia Física, com trabalhos em corrosão metálica, anodização e implantação iônica.

PERGUNTAS FREQUENTES E SUAS RESPOSTAS

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora
Ano 2024

2ª EDIÇÃO

PERGUNTAS FREQUENTES E SUAS RESPOSTAS

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora
Ano 2024

2ª EDIÇÃO